

(6)

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLANDDEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) Übersetzung der  
europäischen Patentschrift  
(97) EP 0 840 764 B 1  
(10) DE 696 12 289 T 2

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 08 L 75/14  
C 08 L 23/08  
B 44 C 1/17  
B 41 M 7/00  
B 41 M 1/30  
C 09 D 11/10  
G 09 F 13/16  
B 60 R 13/10

(21) Deutsches Aktenzeichen: 696 12 289.8  
(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US96/12180  
(96) Europäisches Aktenzeichen: 96 926 123.9  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/05200  
(86) PCT-Anmeldetag: 25. 7. 1996  
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: 13. 2. 1997  
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 13. 5. 1998  
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 28. 3. 2001  
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 31. 10. 2001

(30) Unionspriorität:  
1539 P 26. 07. 1995 US

(72) Erfinder:  
CHRISTIAN, D., Paul, Saint Paul, US; PHILLIPS, H., Nancy, Saint Paul, US

(73) Patentinhaber:  
Minnesota Mining and Mfg. Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:  
Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragstaaten:  
DE, FR, GB, IT

(54) STRAHLUNGSVERZETZBARE THERMOPLASTISCHE ZUSAMMENSETZUNG UND IHRE VERWENDUNG IN DER HERSTELLUNG VON GRAPHISCHEN ARTIKELN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

13-06-01

EP-B-0 840 764  
(96 92 6123.9)

Minnesota Mining & Manufacturing Co.  
u.Z.: B 1066 EP

VOSSIUS & PART  
PATENTANWÄLT  
SIEBERTSTR. 4  
81675 MÜNCHEN

# Strahlungsvernetzbare thermoplastische Zusammensetzung und ihre Verwendung in der Herstellung von graphischen Artikeln

Diese Erfindung betrifft Zusammensetzungen und Artikel (Gegenstände), die für die Verwendung in Verfahren der Bilderzeugung durch Wärmeübertragung (bzw. Thermotransfer) geeignet sind, und betrifft auch graphische Artikel, die ein graphisches Bild umfassen, das unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Artikel erzeugt wird, und Verfahren zur Herstellung derartiger graphischer Artikel.

Graphische Artikel, manchmal als Kennzeichnungsartikel bezeichnet, werden in einer breiten Vielfalt von Anwendungen sowohl für Informations- als auch für Dekorationszwecke verwendet. Zum Beispiel sind rückstrahlende Folienmaterialien ein wichtiges Medium, das bei der Herstellung graphischer Artikel, wie beispielsweise Nummernschilder, Wege-/Straßenmarkierungen, Gültigkeitsaufkleber und Verpackungsetiketten, verwendet wird. Abziehbilder sind ein Medium, das für Kraftfahrzeuge etiketten und zur Dekoration verwendet wird.

Bilder auf graphischen Artikeln können durch Wärmeübertragung einer Farbschicht von einem ersten Substrat oder Träger, gewöhnlich einer Plastikfolie, auf eine Oberfläche eines zweiten Substrats, z.B. ein rückstrahlendes Folienmaterial oder eine Komponente davon, erzeugt werden. Thermotransferdruckverfahren, wie beispielsweise Heißprägedrucken oder Drucken durch Wärmemassenübertragung, erzeugen ein Bild durch selektive Übertragung von Anteilen der Farbschicht von dem ersten Substrat auf das zweite Substrat. Bilder, die auf graphischen Artikeln erzeugt werden, können zum Beispiel alphanumerische Zeichen, Strichcodes oder graphische Darstellungen sein.

In einer anderen Ausführungsform können Bilder vorgeformte Farbschichten auf einem Abziehbild umfassen, die durch heiße Transferlaminierung übertragen werden. Es ist bekannt, unter Verwendung von Übertragungsartikeln bzw. Transfergegenständen, die vorgezeichnete Gestaltungen tragen, graphische Muster auf Substraten zu erzeugen. Die GB-Patentschrift 1,218,058 (Hurst et al.) offenbart Übertragungen mit einer Klebschicht, aufgebracht auf nur diejenigen Flächen, die auf das Substrat übertragen werden sollen; die US-Patentschriften 4,786,537 (Sasaki) und 4,919,994 (Incremona et al.) offenbaren graphische Übertragungsartikel, bei denen die graphische Gestaltung durch bildgemäße unterschiedliche Eigenschaften innerhalb der Übertragungsfolie selbst erzeugt wird. Ein Problem mit derartigen

Herangehensweisen besteht darin, daß ein großes und vielfältiges Inventar unterhalten werden muß, um eine Vielfalt von graphischen Mustern bereitzustellen.

Die Erzeugung erwünschter graphischer Bilder aus kontinuierlichen Schichten durch Wärmeübertragungsvorgänge bzw. Thermotransferverfahren ist ebenfalls bekannt. Zum Beispiel sind Wärmemassenübertragungsartikel, die typischerweise einen Träger, gegebenenfalls eine Trennschicht, und eine übertragbare Farbschicht umfassen, seit einiger Zeit bekannt. Der Artikel wird mit einem gewünschten Substrat in Kontakt gebracht, so daß die Farbschicht in Kontakt mit dem Substrat ist, und Wärme wird in bildgemäßer Weise angewendet, um zu bewirken, daß bildgemäße Anteile der Farbschicht sich von dem Träger ablösen und an dem Substrat anhaften.

Heißprägefalten, die einen Träger, eine oder mehrere Farbschichten und eine Haftungsschicht umfassen, sind ebenfalls seit einiger Zeit bekannt. Derartige Folien wurden verwendet, um bildgemäße graphische Muster, z.B. alphanumerische oder dekorative Inschriften, auf Substraten durch bildgemäße Anwendung von Wärme und/oder Kontakt oder Druck bereitzustellen. In einigen Ausführungsformen werden zusätzliche Bestandteile wie beispielsweise Trennschichten verwendet, um die gewünschte Leistung zu ermöglichen. In einigen Ausführungsformen werden zusätzlich sogenannte „Textur-Schichten“ und/oder „Bezüge“, Metallschichten usw. verwendet, um das gewünschte Aussehen zu erbringen. Heißprägefalten werden manchmal auch Heißprägebänder oder Wärmeübertragungsbänder genannt.

Die Farbschicht(en), die Haftungsschicht und alle anderen Schichten, die selektiv auf das Substrat aufgebracht werden, sollten in einer gewünschten Weise aufspalten oder brechen, um für das aufgebrachte graphische Muster ein gewünschtes Kantenaussehen zu haben. Einige veranschaulichende Beispiele bisher bekannter Heißprägefalten sind in den US-Patentschriften 3,770,479 (Dunning), 3,953,635 (Dunning) und 4,084,032 (Pasersky) offenbart. Es war ebenfalls bekannt, unter Verwendung von Mitteln zusätzlich zu oder abweichend von Wärme, graphische Muster zu übertragen, um bildgemäße Abtrennung von bilderzeugendem Material von einem Träger und Haftung an einem Substrat zu erreichen. Zum Beispiel offenbart die US-Patentschrift 3,834,925 (Matsumura et al.) ein Übertragungsmaterial, das Lösungsmitteleinwirkung verwendet, um bildgemäße Ablagerung zu erreichen.

Ein Vorteil der vorhergehenden Verfahren ist, daß die Übertragungsfolie als gleichmäßiges Flächengebilde, d.h. ohne darin eingeschlossenes spezielles latentes Bild, hergestellt werden kann. Der Applikator definiert das graphische Muster durch Steuern des Aufbringungsvorgangs, z.B. gestattet die bildgemäße Anwendung von Wärme und/oder Kontakt oder Druck die Unterhaltung eines kleineren Inventars von Wärmeübertragungselementmaterial.

Eine bekannte Verwendung von Heißprägefalten ist der Druck von Inschriften auf Schilder zur Fahrzeugkennzeichnung. Zum Beispiel wurden unter Verwendung von

Heißprägefalten hergestellte Nummernschilder in Österreich, Australien, Finnland, Deutschland, Irland, Portugal und der Schweiz verwendet. Man nimmt an, daß eine im Handel erhältliche Heißprägefalte, die gegenwärtig auf Nummernschildern mit Polyvinylchloriddeckfolien verwendet wird, einen Polyesterträger, etwa 28 Mikrometer dick; eine auf Acrylharzen wie beispielsweise Polymethylmethacrylat basierende und Rußpigmente enthaltende Farbschicht, etwa 5 Mikrometer dick; und eine auf Acrylat basierende Haftungsschicht, etwa 5 Mikrometer dick, umfaßt. Zu Beispielen von Harzen, von denen man annimmt, daß sie in Haftungsschichten verwendet worden sind, gehören Polyvinylalkoholcopolymeren, Nitrocellulose und Methylmethacrylat/Butylmethacrylat-Copolymeren.

Kürzlich wurden verbesserte rückstrahlende Folienmaterialien verfügbar gemacht, die aus auf Olefin basierenden Materialien oder auf Polyurethan basierenden Materialien hergestellte Deckfolien haben, um bestimmte Leistungen zu verbessern. Wie in der vorstehend erwähnten US-Patentschrift 4,896,943 (Tolliver et al.) offenbart ist, können auf Olefin basierende Deckfolien, z.B. Ethylen/Acrylsäure-Copolymeren, überlegene Eigenschaften einschließlich Abriebfestigkeit und Schmutzbeständigkeit bereitstellen. Viele herkömmliche Heißprägefalten erreichen jedoch keine gute Haftung an derartigen Deckfolien, was zu graphischen Mustern führt, die unbefriedigende Haltbarkeit und Leistung aufweisen.

In neuerer Zeit offenbart die US-Patentschrift 5,393,950 (Caspari) Heißprägefalten, die gut geeignet zur Verwendung auf rückstrahlenden Artikeln sind, wobei die Folien einen Träger, gegebenenfalls eine Trennkontrollsicht, eine Farbschicht und eine Haftungsschicht umfassen, wobei die Haftungsschicht ein Gemisch einer Ethylenopolymerdispersion und einer Acryldispersion umfaßt und im wesentlichen daraus bestehen kann.

Graphische Artikel mit durch Wärmeübertragung erzeugten Bildern stellen normalerweise befriedigende Druckqualität, Lesbarkeit und Haftung bereit. Jedoch sind viele gegenwärtig bekannte Zubereitungen für eine Wärmeübertragungsfarbschicht mit nur einer begrenzten Klasse von Schichten aus rückstrahlenden Folienmaterialien verträglich, primär denjenigen Schichten, die Polyvinylchlorid (PVC), Acryle und Polyurethane umfassen. Folienmaterialien mit Oberflächenschichten aus Polyvinylbutyral, Ethylen/Acrylsäure-Copolymer oder Melamin/Alkyd-Copolymer können durch bekannte Wärmeübertragungsverfahren schwierig zu bedrucken sein. Weiterhin ist PVC aus Umweltgründen nicht wünschenswert.

Rückstrahlende Artikel werden typischerweise mit Deckfolien (z.B. hergestellt aus Polymethylmethacrylat (PMMA), Weich-PVC, Alkydharzen, Acrylharzen und dergleichen) bereitgestellt, um die Rückstrahlleistung unter Feuchtbedingungen zu verbessern und die rückstrahlenden Elemente zu schützen.

Um verbesserte Haltbarkeit, Prägbarkeit und Abriebfestigkeit bereitzustellen, wurden verbesserte rückstrahlende Folienmaterialien mit im wesentlichen thermoplastischen

Deckfolien entwickelt, zum Beispiel aliphatische Polyurethane und Ethylen/Acrylsäure-Copolymere, wobei die letzteren Ionomere einschließen. Eines der Probleme mit den neueren im wesentlichen thermoplastischen Deckfolienmaterialien ist, daß, um befriedigende Haftung von Wärmeübertragungsfarbschichten an derartigen Folien zu erreichen, chemische und/oder physikalische Grundierung der Deckfolie benötigt werden kann. Zum Beispiel offenbart die US-Patentschrift 5,393,590 (Caspari) eine Heißprägefolie mit einer neuen Haftungsschicht über der Farbschicht, die wirksames Thermotransferdrucken auf auf Polyolefin oder Polyurethan basierenden Oberflächen gestattet.

Farbschichten von Heißprägefolien und Wärmeübertragungsbändern haben im allgemeinen geringe Kohäsionsfestigkeit, was während der Wärmeübertragung die wirksame und gewünschte bildgemäße Übertragung von Farbschichtmaterial von dem ersten Substrat auf die Oberfläche des zweiten Substrats begünstigt. Jedoch sollten aus derartigen Farbschichten erzeugte Bilder für viele Endzwecke hinreichende Haltbarkeit zeigen. Um die Haltbarkeit des Bildes zu verbessern, wird oftmals eine Schutzschicht darüber erzeugt, z.B. durch Einlagern einer Deckschicht in eine Heißprägefolie, um zusammen mit der Farbschicht übertragen zu werden, oder durch Aufbringen einer klaren Schicht über der übertragenen Farbschicht.

Die US-Patentschrift 5,468,532 (Ho et al.) und eine teilweise Fortsetzung (continuation-in-part-Anmeldung) davon, die US-Patentanmeldung Serial No. 08/506,926, eingereicht am 26. Juli 1995 (Phillips), jetzt anhängig, beide hier durch Bezugnahme einbezogen, offenbaren graphische Mehrschichtartikel, umfassend ein Substrat, eine auf dem Substrat angeordnete Farbschicht und eine durchsichtige Schutzschicht, die über sowohl der Farbschicht als auch dem Substrat liegt. Die Farbschicht wird aus Tintenzubereitungen erzeugt, die ein Farbmittel und ein copolymeres Bindemittel umfassen, das aus dem Copolymerisationsprodukt eines olefinischen Monomers und eines zweiten Monomers mit einer seitenständigen Carboxylgruppe erzeugt wurde. Das Bindemittel kann durch eine ionische Bindung, eine kovalente Bindung usw. vernetzt sein. In jedem Fall nehmen, wenn das Bindemittel vernetzt wird, seitenständige Carbonsäuregruppen an dem copolymeren Bindemittel an der Vernetzungsreaktion teil.

WO 94/13496 betrifft einen graphischen Mehrschichtartikel, umfassend ein Substrat, mindestens eine Farbschicht, angeordnet auf dem Substrat, und eine schützende Oberflächenschicht, die über dem Substrat und der Farbschicht liegt. Die Farbschicht umfaßt ein Farbmittel in einem speziellen copolymeren Bindemittel. Die Carboxyleinheiten des Bindemittels können gegebenenfalls mit einem ionischen Metallkation enthaltenden Vernetzungsmittel vernetzt sein.

EP-A-555 069 betrifft strahlungshärbare Tintenzusammensetzungen, umfassend ein Pigment, ein radikalisch polymerisierbares Monomer oder Präpolymer und ein weiteres

Monomer, das eine N-Vinylgruppe enthält, wobei das weitere Monomer bei Umgebungstemperatur fest ist.

GB-A-1 604 250 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines durch Wasser ablösbarer Abziehbildes, welches das Aufbringen einer Zeichnung in einer flüssigen photopolymerisierbaren Tinte auf ein Substrat mit einer wasserlöslichen Trennbeschichtung und Einwirkung einer photopolymerisierenden Strahlung auf die Zeichnung umfaßt. Die Tinte umfaßt ein schnell photopolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes vernetzbares Material, das seitenständige oder endständige Acryloyl- oder Methacryloylgruppen enthält.

Obwohl die vorstehende Arbeit beeindruckend ist, existiert noch ein Bedarf für thermoplastische Wärmeübertragungszusammensetzungen und Wärmeübertragungsartikel, die erlauben, daß die thermoplastische Zusammensetzung einfach und leicht auf eine Vielfalt von Substraten aufgebracht wird, ohne chemische und/oder physikalische Grundierung des Substrats zu verwenden, und die haltbare witterungsbeständige Bilder erzeugen. Haltbarkeit und Witterungsbeständigkeit der Zusammensetzungen, nachdem sie, mit oder ohne eine Deckschicht, auf das Substrat übertragen sind, sind ebenfalls ein primäres Ziel.

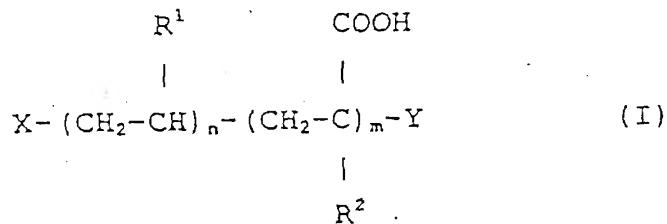
Gemäß der vorliegenden Erfindung werden Wärmeübertragungszusammensetzungen und -artikel vorgestellt, die viele der Probleme überwinden, denen man bei bekannten Zusammensetzungen und Artikeln begegnet. Wärmeübertragungsartikel der Erfindung umfassen einen Träger, gegebenenfalls eine Trennschicht, eine ablösbar daran anhaftende Farbschicht und gegebenenfalls eine Haftungsschicht auf der Unterseite der Farbschicht. Artikel der Erfindung können die Form von Wärmemassenübertragungsbändern oder Heißprägefölienen haben. Die Erfindung stellt ebenfalls neue graphische Artikel und Verfahren zur Herstellung derselben bereit.

Im Gegensatz zu bisher bekannten Wärmeübertragungsartikeln zeigen die Artikel der Erfindung 1) während der Übertragung thermoplastische, gering haftende Eigenschaften, so daß gute Bildauflösung und -übertragung erreicht wird; und werden 2) nachfolgend strahlungsvernetzt, so daß ein haltbares Bild erzeugt wird. Die hier offenbarte neue Kombination von Wärmeübertragung eines thermoplastischen Materials und nachfolgende Strahlungsvernetzung liegt nicht auf der Hand und stellt bisher unerreichte Leistungsvorteile bereit.

Die Erfindung stellt auch ein Bilderzeugungsverfahren durch Wärmeübertragung unter Verwendung von Wärmeübertragungselementen, manchmal als Donorelemente bezeichnet, der Erfindung bereit. Die Erfindung stellt auch graphische Artikel bereit, die Bilder tragen, die durch das Verfahren der Erfindung erzeugt werden. Gemäß dem Verfahren und den Materialien der Erfindung wird die bequeme Erzeugung gewünschter Bilder, die haltbar sind, leicht erreicht.

Eine Ausführungsform der Erfindung ist eine aufbringbare, strahlungsvernetzbare thermoplastische Zusammensetzung, umfassend:

a) nicht weniger als 10 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts von (a) und (b) einer Dispersion eines Copolymers mit der allgemeinen Formel:



wobei  $R^1$  aus dem H-Atom und Alkylresten, die ein bis acht Kohlenstoffatome enthalten, ausgewählt ist;  $R^2$  aus dem H-Atom, Alkylresten, die ein bis sechs Kohlenstoffatome enthalten, der Gruppe -CN, Esterresten und  $R^3$ -COOH ausgewählt ist, wobei  $R^3$  ein Alkylenrest ist, enthaltend z.B. ein bis acht Kohlenstoffatome; X und Y unabhängig aus einem Rest des ersten ethylenisch ungesättigten Monomers und einem Rest des zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers ausgewählt sind; n eine positive ganze Zahl ist, derart ausgewählt, daß das erste ethylenisch ungesättigte Monomer 70 bis 99 Molprozent (48 bis 97 Gewichtsprozent) des Copolymers bereitstellt; und m eine positive ganze Zahl ist, derart ausgewählt, daß das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer entsprechend etwa 1 bis 30 Molprozent (2 bis 52 Gewichtsprozent) des Copolymers (das manchmal nachstehend als Komponente A bezeichnet wird) bereitstellt;

(b) mindestens 50 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts von (a) und (b) eines vernetzbaren Polyurethans, umfassend eine Mehrzahl von anhängenden ethylenisch ungesättigten Einheiten, wobei das Polyurethan bei Einwirkung einer Belichtung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht vernetzbar ist (das Polyurethan wird manchmal nachstehend als Komponente B) bezeichnet; und

(c) ein Farbmittel. Verschiedene Kombinationen derartiger Materialien können für vorteilhafte Wirkung verwendet werden.

Zusammensetzungen der Erfindung schließen typischerweise einen Photoinitiator, z.B. einen Photoinitiator für ultraviolettes Licht, ein. Das Copolymer umfaßt gegebenenfalls ein Ethylenkopolymer, stärker bevorzugt Ethylen/Acrylsäure-Copolymer.

Vorzugsweise ist die Zusammensetzung zur Erzeugung eines kovalent vernetzten, im wesentlichen aushärtenden, haltbaren und witterungsbeständigen (wie hierin definiert) graphischen Bildes auf einer Substratoberfläche geeignet. Das Substrat kann zum Beispiel Polyvinylbutyral, Melaminalkyd/Urethan, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid, Polyurethan und Ethylenkopolymere (wie beispielsweise extrudierte Ethylen/Acrylsäure-Copolymere, Ionomere und dergleichen) umfassen. Auf Materialien wie Ethylen/Acrylsäure-Copolymere ist typischerweise schwierig haltbar aufzukleben.

Wie hier verwendet, bezeichnen die Begriffe haltbar und Haltbarkeit Eigenschaften wie Lösungsmittel- und chemische Beständigkeit, Abriebfestigkeit, Erhalt der Bindung des festen Rückstandes der erfindungsgemäßen Zusammensetzung an das Substrat und Erhalt der Farbhelligkeit (und für rückstrahlende Substrate der rückstrahlenden Helligkeit). Die Begriffe witterungsbeständig und Witterungsbeständigkeit bezeichnen Eigenschaften wie Erhalt der rückstrahlenden Helligkeit, Beständigkeit gegenüber Schmutz, Beständigkeit gegenüber Vergilben und dergleichen, alle diese bei normalen Gebrauchsbedingungen im Freien, wo Sonnenlicht, Temperatur und andere Umgebungsparameter die Leistung beeinflussen können.

Vernetzen wird durch Bestrahlung des Photoinitiators mit ultraviolettem oder sichtbarem Licht aktiviert, nachdem das graphische Bild erzeugt ist, vorzugsweise mit ultraviolettem Licht. Verwendbare Strahlung hat typischerweise eine Energiedosis im Bereich von etwa 150 bis etwa 400 Millijoule/Zentimeter<sup>2</sup> der Substratoberfläche.

Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist ein erster graphischer Artikel, umfassend:

- a) ein Substrat mit einer polymeren Oberflächenschicht, hier als bildaufnehmende Schicht bezeichnet; und
- b) eine graphische Schicht, anhaftend an zumindest einem Teil der bildaufnehmenden Schicht, wobei die graphische Schicht eine wirksame Menge eines Farbmittels und ein vernetztes Bindemittel umfaßt, wobei das Bindemittel aus der vernetzbaren Zusammensetzung der Erfindung abgeleitet wurde. Die graphische Schicht kann bildgemäß und diskontinuierlich sein, oder die graphische Schicht kann eine im wesentlichen gleichmäßige, kontinuierliche Schicht sein.

Bevorzugte bildaufnehmende Schichten umfassen Materialien, die bereits als geeignete Substratoberflächen erwähnt sind. Bevorzugte Artikel der Erfindung sind rückstrahlend durch Einschluß von rückstrahlenden Elementen in das Substrat. Die Artikel können weiterhin eine Deckfolie umfassen, die, wenn gewünscht, über dem graphischen Bild und der bildaufnehmenden Schicht liegt.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist ein erstes Verfahren zur Erzeugung eines graphischen Artikels, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer offen liegenden polymeren Oberflächenschicht, hier als bildaufnehmende Schicht bezeichnet;
- b) Bereitstellen eines für die Erzeugung eines graphischen Bildes auf der bildaufnehmenden Schicht wirksamen Wärmeübertragungsartikels, wobei der Wärmeübertragungsartikel einen entfernbaren Träger mit ersten und zweiten Hauptoberflächen und einer Farbmittelschicht auf einer der Hauptoberflächen umfaßt, wobei die Farbmittelschicht einen festen Rückstand der aufbringbaren, vernetzbaren thermoplastischen Zusammensetzung der Erfindung umfaßt;

- c) Inkontaktbringen der Farbmittelschicht mit der bildaufnehmenden Schicht des Substrats;
- d) Erzeugen des graphischen Bildes durch Wärmeübertragung zumindest eines Teils der Farbmittelschicht auf die bildaufnehmende Schicht, wobei sich ein Vorprodukt des graphischen Artikels ergibt;
- e) Entfernen des Trägers von dem Vorprodukt des graphischen Artikels; und
- f) Belichten des graphischen Bildes mit hinreichend Strahlung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht, um das Polyurethan in dem festen Rückstand zu vernetzen.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist ein zweites Verfahren der Erzeugung eines graphischen Artikels, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer Oberflächenschicht, hier als bildaufnehmende Schicht bezeichnet;
- b) Aufbringen einer Grundierungsschicht auf die bildaufnehmende Schicht, wobei die Grundierungsschicht ein Polymer, wie beispielsweise ein Urethan, ein Acryl oder ein Gemisch von Urethan und Acryl, umfaßt, wobei ein derartiges Polymer eine Mehrzahl von anhängenden ethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist;
- c) Trocknen des Produkts aus Schritt b), um im wesentlichen alle Feuchtigkeit zu entfernen;
- d) Aufbringen einer strahlungsvernetzbaren Zusammensetzung der Erfindung auf das Produkt aus Schritt c); und
- e) Belichten des Produkts aus Schritt d) mit hinreichend Strahlung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht, um die strahlungsvernetzbare Zusammensetzung zu vernetzen.

Die Grundierungsschicht kann in entweder einer bildgemäßen, diskontinuierlichen Weise oder in einer im wesentlichen gleichmäßigen kontinuierlichen Schicht aufgebracht werden.

Veranschaulichende Verfahren innerhalb dieser Ausführungsformen der Erfindung sind diejenigen, bei denen das Substrat rückstrahlende Elemente umfaßt und bei denen das Substrat eine Ethylenopolymerdeckschicht umfaßt, auf der das graphische Bild erzeugt wird.

Die Erfindung wird weiter mit Bezug auf die Zeichnungen erklärt, wobei:

Figur 1 eine schematische Querschnittsansicht eines veranschaulichenden Wärmeübertragungsartikels der Erfindung ist;

Figur 2 eine schematische Querschnittsansicht eines anderen veranschaulichenden Wärmeübertragungsartikels der Erfindung ist;

Figur 3 eine schematische Querschnittsansicht eines mit eingeschlossenen Linsen rückstrahlenden graphischen Artikels mit einem darauf erzeugten graphischen Bild der Erfindung ist;

Figur 4 eine schematische Querschnittsansicht eines mit eingeschlossenen Linsen rückstrahlenden graphischen Artikels mit einem ersten, eingebetteten Bild der Erfindung und einem zweiten, offen liegenden Bild der Erfindung ist;

Figur 5 eine schematische Querschnittsansicht eines mit Würfelecken rückstrahlenden graphischen Artikels mit einem ersten, eingebetteten Bild der Erfindung und einem zweiten, offen liegenden Bild der Erfindung ist; und

Figur 6 eine schematische Querschnittsansicht eines mit eingeschlossenen Linsen rückstrahlenden graphischen Artikels mit einem darauf erzeugten Bild ist, wobei das Bild eine Grundierungsschicht aus einem ersten vernetzbaren Bindemittel und eine zweite Schicht aus Farbmittel enthaltendem, vernetztem Bindemittel umfaßt, wobei die zweite Schicht zumindest teilweise mit der ersten Schicht vernetzt ist.

Bei Raumtemperatur (etwa 20°C) feste bilderzeugende Wärmeübertragungszusammensetzungen der Erfindung (d.h. diejenigen, die auf einem Wärmeübertragungsträger oder auf der bildaufnehmenden Schicht eines graphischen Artikels haften) umfassen ein strahlungsvernetzbares thermoplastisches Bindemittel und ein Farbmittel. Die Vernetzung kann im Fall von Thermotransferdruckverfahren durch Belichtung mit Strahlung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht nach der Wärmeübertragung der Zusammensetzung auf das aufnahmefähige Substrat erreicht werden. Vor der Wärmeübertragung zeigen bilderzeugende Zusammensetzungen der Erfindung thermoplastische Eigenschaften, die für eine wirksame Übertragung auf ein aufnahmefähiges Substrat wünschenswert sind. Danach wird Strahlungsenergie verwendet, um das thermoplastische Bindemittel zu vernetzen, wodurch die Kohäsionsfestigkeit der bilderzeugenden Zusammensetzung vergrößert wird und Haltbarkeit, Witterungsbeständigkeit und chemische Beständigkeit für die durch die Zusammensetzung erzeugten Bilder bereitgestellt wird.

Eine Ausführungsform eines Wärmeübertragungsartikels gemäß der Erfindung ist als Teil einer Heißprägefolie in Figur 1 veranschaulicht. Die Heißprägefolie 10 umfaßt eine Schicht einer festen thermoplastischen bilderzeugenden Zusammensetzung 12, eine Antiklebeschicht 18, einen Träger 16 und eine Trennkontrollsicht 14. Die Schicht der bilderzeugenden Zusammensetzung 12 umfaßt ein Farbmittel, ein vernetzbares Polyurethan und ein Copolymer innerhalb der allgemeinen Formel (I). Die Schicht der bilderzeugenden Zusammensetzung 12 ist in Figur 1 auf einem ablösabaren Träger 14 angeordnet veranschaulicht. Die Trennkontrollsicht 14 ist ein optionaler Teil der Folie 10, wie es die Antiklebeschicht 18 ist. In einigen Fällen kann gegebenenfalls eine Trennschicht (nicht

gezeigt) über der Farbschicht 12 bereitgestellt werden, um dieselbe während der Handhabung usw. zu schützen.

Eine andere Ausführungsform eines Wärmeübertragungsartikels gemäß der Erfindung ist als Teil eines Wärmemassenübertragungsbandes in Figur 2 veranschaulicht. Das Band 20 umfaßt eine Schicht einer bilderzeugenden Zusammensetzung 12 (wie mit Bezug auf die Ausführungsform der Figur 1 beschrieben), einen ablösbar Träger 24 und gegebenenfalls eine wärmebeständige Schicht 26.

Wie in den Figuren 1 und 2 veranschaulicht ist, kann eine Wärmeübertragungsschicht einer bilderzeugenden Zusammensetzung vor der Wärmeübertragung auf ein Substrat ablösbar auf einem Träger getragen werden. Der Träger dient als Unterstützungsunterlage für die Aufbringung oder Erzeugung einer Schicht einer bilderzeugenden Zusammensetzung und gestattet, daß die Schicht einer bilderzeugenden Zusammensetzung aufbewahrt wird, z.B. als Rolle oder als Flächengebilde. Ein entfernbarer Träger kann zum Beispiel eine Polymerfolie (wie beispielsweise biaxial orientierte Polyethylenterephthalat(PET)-Folie) oder ein Papier- oder Metallträger sein. Der entfernbar Träger muß die Schicht einer bilderzeugenden Zusammensetzung tragen, jedoch die Übertragung der Schicht einer bilderzeugenden Zusammensetzung von dem Träger auf ein aufnahmefähiges Substrat durch Thermotransferdrucken gestatten. Gegebenenfalls kann eine Trennkontrollsicht zwischen den entfernbar Träger und die Farbschicht gelegt werden, um die wirksame Entfernung der Farbschicht von dem Träger zu bewirken.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Antiklebe-/Trennbeschichtung auf die Rückseite der Wärmeübertragungsartikel (d.h. die Seite gegenüber der thermisch übertragbaren Farbmittelschicht) aufgebracht, um die Handhabungseigenschaften der Artikel zu verbessern, die Reibung zu verringern und das Kleben des Wärmeübertragungsartikels an dem Drucksubstrat zu verhindern. Zu geeigneten Antiklebe-/Trennmaterialien gehören, ohne aber darauf beschränkt zu sein, Siliconmaterialien einschließlich Poly(niederalkyl)siloxänen wie Polydimethylsiloxan und Silicon-Harnstoff-Copolymere sowie perfluorierte Verbindungen wie Perfluorpolyether.

Wärmeübertragungsartikel der Erfindung sind typischerweise zum Versand und zur Handhabung zu einer Rollenform gewickelt und sind typischerweise hinreichend flexibel, um um einen Kern mit einem Durchmesser von 2,5 Zentimetern (1 Zoll) gewickelt zu werden, ohne aufzuspalten oder zu brechen. In vielen Fällen werden Folien der Erfindung verwendet, um graphische Darstellungen auf im wesentlichen ebene Oberflächen aufzubringen, aber wenn eine geeignete Ausrüstung zum Aufbringen verwendet wird, können sie auch verwendet werden, um graphische Darstellungen auf nichtebene Substrate aufzubringen.

Feste Rückstände der bilderzeugenden Zusammensetzungen der Erfindung haben im allgemeinen bei Raumtemperatur thermoplastische Eigenschaften. Die thermoplastischen

Eigenschaften der festen Rückstände werden in einem großen Maße durch die Eigenschaften der in den Zusammensetzungen vorhandenen thermoplastischen Harze geschaffen.

Harzmaterialien, die in der Erfindung verwendbar sind, sind als Feststoffe hinreichend thermoplastisch, daß der Rückstand der erfindungsgemäßen bilderzeugenden Zusammensetzung, wenn zeitweise an einem Träger haftend, unter typischen Wärmeübertragungsbedingungen auf ein aufnahmefähiges Substrat übertragen werden kann. Thermoplastische Harze dienen auch dazu, das Farbmittel (vorzugsweise mit einer Farbe, die eine andere als schwarz ist, obwohl schwarz eingeschlossen ist) nach der Wärmeübertragung an der aufnahmefähigen Substratoberfläche zu befestigen. Zum Beispiel werden thermoplastische Materialien, die hinreichend erweichen, um unter minimaler Scherkraft bei etwa 25°C oder mehr zu fließen, aber welche für lange Zeiträume (mindestens 1 Monat, vorzugsweise mindestens ein Jahr, stärker bevorzugt länger als 5 Jahre) bei Temperaturen unter etwa 65°C an der aufnehmenden Substratoberfläche haftend bleiben, bevorzugt. Bilder mit diesen Eigenschaften, und welche außerdem gegen chemischen Angriff und Vergilben beständig sind, sind für Außenanwendungen verwendbar und werden daher als dauerhafte, witterungsbeständige Bilder bezeichnet.

Obwohl in der Erfindung verwendbare thermoplastische Materialien vor der Wärmeübertragung thermoplastisch sind, können sie latent vernetzt werden (nach der Wärmeübertragung), wobei sie einen im wesentlichen aushärtenden Zustand erreichen. Thermoplastische Harze, die hinreichend erweichen, um unter Scherbeanspruchung bei niedrigeren Temperaturen zu fließen, neigen typischerweise dazu, weniger haltbar zu sein als Bindemittel mit höheren Erweichungstemperaturen. Jedoch können thermoplastische Harze mit niedrigerer Erweichungstemperatur in bilderzeugenden Zusammensetzungen verwendet werden, um wirksamere Wärmeübertragung zu bewirken. Diese Harze mit niedrigerer Erweichungstemperatur können dann nach der Wärmeübertragung latent vernetzt werden, so daß das vernetzte Material unter wahrscheinlichen Umgebungsbedingungen, denen eine übertragene bilderzeugende Zusammensetzung ausgesetzt sein wird; zum Beispiel in Außenmarkierungen, Nummernschildern und dergleichen, nicht wesentlich erweicht.

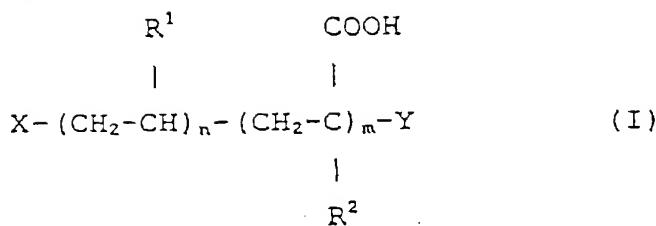
Die in der Erfindung verwendeten Zusammensetzungen umfassen:

(a) die vorstehend erwähnten Copolymeren eines ersten ethylenisch ungesättigten Monomers und eines zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers, die eine seitenständige Carboxylgruppe enthalten:

(b) Polyurethane, die eine Mehrzahl von anhängenden ethylenisch ungesättigten Einheiten umfassen, wobei das Polyurethan bei Einwirkung einer Belichtung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht vernetzbar ist; und

(c) ein Farbmittel.

Copolymeren innerhalb (a) haben die allgemeine Formel (I):



wobei  $\text{R}^1$  aus dem H-Atom und Alkylresten, die ein bis acht Kohlenstoffatome enthalten, ausgewählt ist;  $\text{R}^2$  aus dem H-Atom, Alkylresten, die ein bis sechs Kohlenstoffatome enthalten, der Gruppe -CN, einem Esterrest und  $\text{R}^3\text{-COOH}$  ausgewählt ist, wobei  $\text{R}^3$  ein Alkylenrest ist, der z.B. ein bis acht Kohlenstoffatome enthält; X und Y unabhängig aus einem Rest des ersten ethylenisch ungesättigten Monomers und einem Rest des zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers ausgewählt sind; n eine positive ganze Zahl ist, derart ausgewählt, daß das erste ethylenisch ungesättigte Monomer 70 bis 99 Molprozent (48 bis 97 Gewichtsprozent) des Copolymers bereitstellt; und m eine positive ganze Zahl ist, derart ausgewählt, daß das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer entsprechend 1 bis 30 Molprozent (2 bis 52 Gewichtsprozent) des Copolymers bereitstellt.

Veranschaulichende Beispiele derartiger Copolymere sind Copolymere von Ethylen und Acrylsäure und Copolymere von Ethylen und Methacrylsäure. In diesen Materialien stellt das Ethylenmonomer vorzugsweise 91 bis 97 Molprozent (79 bis 93 Gewichtsprozent) des Copolymers bereit, während das Acrylsäure- oder Methacrylsäuremonomer (je nachdem) entsprechend etwa 3 bis 9 Molprozent (7 bis 21 Gewichtsprozent) bereitstellt.

Im allgemeinen werden Copolymere mit einem Schmelzindex (gemessen nach ASTM D 1238) zwischen etwa 50 und 2000 bevorzugt, wobei diejenigen mit einem Schmelzindex zwischen etwa 50 und 1500 stärker bevorzugt werden. Wenn der Schmelzindex zu hoch ist, kann die thermoplastische Zusammensetzung dazu neigen, zu weich zu sein, eine verringerte Temperaturbeständigkeit zu haben und zu unerwünschtem Kriechen zu neigen. Wenn der Schmelzindex zu niedrig ist, kann die thermoplastische Zusammensetzung zu steif sein und kann keine gute Bindung zu den Oberflächen des aufnahmefähigen Substrats, auf die graphische Darstellungen aufgebracht werden, erzeugen.

Zu im Handel erhältlichen wässrigen Dispersionen, die Copolymere innerhalb der allgemeinen Formel (I) umfassen, gehören diejenigen Zusammensetzungen, die unter den Handelsbezeichnungen ADCOTE™-50T4983 (eine Zusammensetzung, in der das Copolymer ungefähr 20 Gewichtsprozent (9 Molprozent) Acrylsäure und einen Schmelzindex von 300 umfaßt), ADCOTE™-50T4990 (eine Zusammensetzung, in der das Copolymer ungefähr 20 Gewichtsprozent (9 Molprozent) Acrylsäure und einen Schmelzindex von 1300 umfaßt) und ADCOTE™-56220 (eine Zusammensetzung, in der das Copolymer ungefähr 13 Gewichtsprozent (7,5 Molprozent) Methacrylsäure und einen Schmelzindex von 60 umfaßt) bekannt sind. Jedes dieser Materialien ist von Morton International erhältlich.

Ebenfalls verwendbar ist das Copolymer, das unter der Handelsbezeichnung MICA™ G-927 bekannt ist (eine Zusammensetzung, in der das Copolymer etwa 20 Gewichtsprozent (9 Molprozent) Acrylsäure und einen Schmelzindex von 300 umfaßt), erhältlich von Mica Corp.

Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere werden typischerweise als Salz bereitgestellt, in welchem die Carbonsäurefunktionalität mit einer Base neutralisiert worden ist, um die Wasserdispergierbarkeit des Harzes zu verbessern. Infolgedessen ist selbstverständlich, daß Copolymere innerhalb der vorstehenden allgemeinen Formel (I) basische Salze davon einschließen. Zu verwendbaren Basen zum Neutralisieren der Carbonsäurefunktionalität gehören Ammoniak und andere Amine. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid können auch verwendet werden, sind aber aufgrund von Bedenken wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit und Nichtverdampfung des Metallions weniger bevorzugt.

Acrylpolymer (d.h. Polymere ohne olefinisches Comonomer) können in Zusammensetzungen der Erfindung ebenfalls verwendet werden. Acrylemulsionen wie diejenigen, die unter der Handelsbezeichnung NEOCRYL™ A-612 (von Zeneca Resins, enthaltend etwa 32 Gewichtsprozent Feststoffe, 28,9 Volumenprozent Feststoffe, etwa 54 Gewichtsprozent Wasser und etwa 13,8 Gewichtsprozent flüchtige organische Verbindungen) bekannt sind, werden bevorzugt. Zu anderen veranschaulichenden Acrylemulsionen gehören diejenigen, die unter den Handelsbezeichnungen NEOCRYL™ A-601 und A-614 bekannt sind. Die Emulsionen enthalten vorzugsweise kein Polystyrol. Thermoplastische Zusammensetzungen, die styrolisierte Emulsionen umfassen, verwittern im allgemeinen nicht, ebenso wie diejenigen Emulsionen, die nicht styrolisiert sind.

In der vorliegenden Erfindung werden wässrige Zusammensetzungen besonders bevorzugt, obwohl Dispersionen auf Lösungsmittelgrundlage verwendet werden können.

Terpolymere, zum Beispiel von Ethylen, Methacrylsäure und Acrylsäure, werden ebenfalls als innerhalb des Umfangs der Erfindung angesehen. Wenn Terpolymere verwendet werden, können Monomere, die keine Carboxylgruppe enthalten, in Molverhältnissen im Bereich von etwa 1:10 bis 10:1 vorhanden sein.

Polyurethane mit einer Mehrzahl von anhängenden ethylenisch ungesättigten Einheiten, wobei das Polyurethan bei Einwirkung einer Belichtung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht vernetzbar ist (in einer anderen Ausführungsform hierin als acrylierte Urethane bezeichnet), sind die zweite wichtige Komponente der Zusammensetzung der Erfindung. Ein Hauptanteil der Gesamtmenge von Komponente (a) und Komponente (b) (d.h. 50 Gewichtsprozent oder mehr) eines acrylierten Urethans wird bevorzugt, um bei Einwirkung von Strahlungsenergie in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht adäquate Vernetzung zu erreichen, was die Zusammensetzungen besonders zum Drucken auf Ethylen-Acrylsäure-Substraten verwendbar macht. Acrylierte Urethane sind vorzugsweise als wässrige Dispersionen erhältlich. Bevorzugte Polyurethane sind Dispersionen von aliphatischem

acrylierten Urethan. Zu im Handel erhältlichen bevorzugten strahlungsvernetzbaren wässrigen Dispersionen acrylierter Polyurethane gehören diejenigen, die unter den Handelsbezeichnungen NEORAD™ NR-3709 und NEORAD™ NR-440 (Zeneca Resins, Wilmington, Massachusetts) bekannt sind. Besonders bevorzugt ist NEORAD™ NR-440, eine Dispersion eines aliphatischen acrylierten Urethans.

Zusammensetzungen innerhalb der Erfindung können veränderliche Gewichtsprozentsätze eines vorstehend erwähnten Copolymers innerhalb der allgemeinen Formel (I) (Komponente (a)) und eines acrylierten Urethans (Komponente (b)) umfassen. Das Verhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a) kann eingestellt werden, um eine gewünschte Kombination von Übertragungswirksamkeit, Härte, Zugfestigkeit, Wärmebeständigkeit und/oder Umgebungswetterbeständigkeit der vernetzten Bildzusammensetzung zu erreichen. Strahlungsvernetzbares acryliertes Urethan ist mit Gewichtsprozentsätzen von mindestens 50 Gewichtsprozent der Gesamtmenge von Komponente (a) und Komponente (b) vorhanden, um bei Einwirkung von Strahlung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht angemessene Vernetzung bereitzustellen. Der Acrylanteil der Zusammensetzung kann in Gewichtsprozentsätzen von mindestens 10 Gewichtsprozent, aber nicht mehr als etwa 50 Gewichtsprozent, vorhanden sein, um verbesserte Haftung an Substraten vom Ethylen-Acrylicsäure-Typ für die Beschichtungen bereitzustellen, die als sowohl haltbar als auch witterungsbeständig einzustufen sind, wie diese Begriffe hier für graphische Artikel für den Außengebrauch verwendet werden. Vorzugsweise umfaßt das Copolymer zwischen 5 und 45 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung und umfaßt das acrylierte Urethan zwischen 50 und 90 Gewichtsprozent. Am meisten bevorzugt umfaßt das Copolymer zwischen 10 und 20 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung und umfaßt das acrylierte Urethan zwischen 70 und 80 Gewichtsprozent. Diese Zusammensetzungen können verwendet werden, um Wärmeübertragungsartikel innerhalb der Erfindung herzustellen, und die Wärmeübertragungsartikel nachfolgend verwendet werden, um erfindungsgemäße graphische Artikel herzustellen.

Zusammensetzungen der Erfindung umfassen weiterhin ein oder mehrere Farbmittel, wie beispielsweise organische oder anorganische Pigmente oder Farbstoffe, einschließlich weißer, schwarzer und farbiger Materialien. Wenn gewünscht, können die Farbmittel fluoreszierend sein. Ruß ist ein geeignetes anorganisches Pigment ebenso wie Titandioxid ( $TiO_2$ ).

Typischerweise sollte, um in einer rückstrahlenden Anwendung verwendbar zu sein, die Farbschicht durchsichtig sein, so daß die Farbe ähnlich ist, wenn sie unter entweder den Bedingungen von gewöhnlichem diffusen Licht (z.B. unter Tageslicht) oder unter rückstrahlenden Bedingungen (z.B. zur Nachtzeit, wenn mit den Fahrzeugscheinwerfern beleuchtet) betrachtet wird. Dieses erfordert typischerweise Pigmente mit einer relativ schmalen Absorptionsbande, um eine gesättigte Farbe zu ergeben, und Pigmentteilchen mit

einem mittleren Brechungsindex von etwa 1,5 und einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 Mikrometer, um die Lichtstreuung zu minimieren. Es ist für den Fachmann selbstverständlich, daß Pigmentteilchen außerhalb dieses Bereichs in einigen Fällen mit zufriedenstellenden Ergebnissen verwendet werden können. Es wird ebenfalls bevorzugt, daß die Teilchen einen Brechungsindex haben, der nahe an dem der umgebenden Matrix ist, um jede Diskontinuität weniger sichtbar zu machen. Es wird besonders bevorzugt, wenn organische Pigmente verwendet werden, daß derartige Pigmente eine geringe Teilchengröße haben, um die Lichtstreuung zu minimieren, wenn Licht durch die Farbschicht hindurchgeht. Farbstoffe verringern die Lichtstreuung ebenfalls, zeigen im allgemeinen aber eine größere Neigung, in diesen Materialien zu wandern und sind daher mehr für Anwendungen mit kürzerer Lebensdauer geeignet.

Pigmente können in einem wässerigen System dispergierbar gemacht werden, indem die Teilchen mit einem wasserdispergierbaren polymeren Bindemittel gemahlen werden oder indem die Teilchen mit einem geeigneten polymeren grenzflächenaktiven Stoff gemahlen und oberflächenbehandelt werden. Pigmente, die die gewünschten Eigenschaften zeigen, wurden unter Verwendung beider Typen von dispergierenden Systemen erhalten.

Zu Beispielen von geeigneten im Handel erhältlichen Pigmentdispersionen auf wässriger Grundlage gehören die organischen Pigmente HEUCOSPERSE III™ Organic Pigments, von denen man annimmt, daß sie etwa 25 Gewichtsprozent Pigment, 25 Gewichtsprozent styriiertes Acryl als Bindemittel und 50 Gewichtsprozent Wasser enthalten, von Heucotech, Ltd.; das organische Pigment AQUIS II™ Organic Pigment, von dem man annimmt, daß es etwa 45 Gewichtsprozent Pigment, 5 Gewichtsprozent grenzflächenaktiven Stoff und 50 Gewichtsprozent Wasser enthält, von Heucotech, Ltd.; und die organischen Pigmentdispersionen SUNSPERSE 6000™ Organic Pigment Dispersions, von denen man annimmt, daß sie typischerweise etwa 45 Gewichtsprozent Pigment, 5 Gewichtsprozent grenzflächenaktiven Stoff und 50 Gewichtsprozent Wasser enthalten, von Sun Chemical Company.

Zu veranschaulichenden Beispielen geeigneter organischer Pigmente gehören Phthalocyanine, Anthrachinone, Perylene, Carbazole, Monoazo- und Diazobenzimidazolon, Isoindolinone, Monoazonaphthol, Diarylidopyrazolon, Rhodamin, Indigoid, Chinacridon, Disazopyranthron, Dinitranilin, Pyrazolon, Dianisidin, Pyranthron, Tetrachlorisoindolinon, Dioxazin, Monoazoacrylid, Anthropyrimidin. Es wird vom Fachmann anerkannt, daß organische Pigmente, abhängig von den funktionellen Gruppen, die an das Hauptmolekül gebunden sind, verschieden abgestuft oder sogar verschieden farbig sein können. Jedoch haben viele der aufgeführten organischen Pigmente in simulierter Außenanwendung gute Witterungsbeständigkeit gezeigt, derart, daß sie viel von ihrer anfänglichen Helligkeit und Farbe behalten, wie hier nachstehend durch Beispiele erläutert wird.

Zu kommerziellen Beispielen verwendbarer organischer Pigmente gehören diejenigen, die unter den Handelsbezeichnungen PB 1, PB 15, PB 15:1, PB 15:2, PB 15:3, PB 15:4, PB 15:6, PB 16, PB 24 und PB 60 (blaue Pigmente); PB 5, PB 23 und PB 25 (braune Pigmente); PY 3, PY 14, PY 16, PY 17, PY 24, PY 65, PY 73, PY 74, PY 83, PY 95, PY 97, PY 108, PY 109, PY 110, PY 113, PY 128, PY 129, PY 138, PY 139, PY 150, PY 154, PY 156 und PY 175 (gelbe Pigmente); PG 1, PG 7, PG 10 und PG 36 (grüne Pigmente); PO 5, PO 15, PO 16, PO 31, PO 34, PO 36, PO 43, PO 48, PO 51, PO 60 und PO 61 (orange Pigmente); PR 4, PR 5, PR 7, PR 9, PR 22, PR 23, PR 48, PR 48:2, PR 49, PR 112, PR 122, PR 123, PR 149, PR 166, PR 168, PR 170, PR 177, PR 179, PR 190, PR 202, PR 206, PR 207 und PR 224 (rot); PV 19, PV 23, PV 37, PV 32 und PV 42 (violette Pigmente); und PBLACK (schwarz) bekannt sind, einige von diesen sind von Heucotech, Fairless Hills, PA als wässrige Dispersionen unter der Handelsbezeichnung AQUIS II™ erhältlich. Zu anderen verwendbaren im Handel erhältlichen wässrigen Pigmentdispersionen gehören diejenigen, die unter den Handelsbezeichnungen AQUALOR™ (erhältlich von Penn Color Inc., Doylestown, PA; MICORLITH-WA™ (erhältlich von CIBA-GEIGY Corporation, Pigments Division, Oak Brook, IL); SUNSPERSE™, FLEXIVERSE™ und AQUATONE™ (erhältlich von Sun Chemical Corporation, Dispersions Division, Amelia, OH; und HEUCOSPERSE III™ (erhältlich von Heucotech LTD, Fairless Hills, PA) bekannt sind.

Pigmente werden typischerweise als für Außenanwendungen geeignet angesehen. Der Anteil von Farbmittel und die Dicke einer Schicht der bilderzeugenden Zusammensetzung können verändert werden, um die in der Endverwendung der erfundungsgemäßen bilderzeugenden Zusammensetzung gewünschte Farbintensität zu erreichen.

Es wurde beobachtet, daß bei mit grenzflächenaktivem Stoff dispergierten organischen Pigmenten typischerweise sehr hohe Anteile von Pigment (z.B. bis zu der kritischen Pigmentvolumenkonzentration) verwendet werden können. Im Vergleich können in einigen Fällen, wie auf Polyvinylbutyralsubstraten, in styriiertem Acrylpolymer dispergierte Pigmente zu verminderter Haftung der Farbschicht an dem Substrat führen, wenn sie mit hohen Niveaus der Pigmentbelastung verwendet werden.

Zu anderen optionalen Zusatzstoffen, die in die Farbschicht eingebracht werden können, gehören Hilfslösungsmittel, grenzflächenaktive Stoffe, Entschäumer, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, z.B. Lichtstabilisatoren in Form von gehindertem Amin, Absorber für ultraviolettes Licht, Biozide usw. Grenzflächenaktive Stoffe können die Dispergierbarkeit der Farbmittel in der Zusammensetzung verbessern und können die Aufbringbarkeit der Farbschicht verbessern.

In einigen Fällen ist es für ein Bild wünschenswert, durchsichtig zu sein. Zum Beispiel vermitteln andere Farbmittel als schwarz vorzugsweise eine durchsichtige Farbe für Bilder, die auf Substraten aus rückstrahlendem Folienmaterial erzeugt werden.

Die Erzeugung eines sichtbar homogenen Gemisches (das Gemisch erscheint dem Auge homogen und gleichmäßig) ist wichtig, da sichtbar nichthomogene Polymergemische keine kontinuierlich durchsichtige Folie erzeugen, wie sie für die Darstellung von rückstrahlenden Farben notwendig ist. Hohe Durchsichtigkeit wird durch Beibehalten der Ähnlichkeit zwischen den Brechungsindizes aller Komponenten der Zusammensetzung der Erfindung erhalten. In einem wässrigen System ist Wasser die primäre Komponente und bindet Wasserstoff an die Carboxylatgruppen, wobei es sie an die Außenseite des dispergierten Polymerteilchens bringt. Die nach außen verlagerten Carboxylatgruppen sind dann imstande, sich, vorzugsweise durch kovalente Bindungswechselwirkungen, mit anderen Polymerteilchen zu verbinden.

Zu Faktoren, die die Wärmeübertragungswirksamkeit einer Farbmittel/Bindemittel-Zusammensetzung von einer Heißprägefolie oder einem Wärmeübertragungsband beeinflussen, gehören die Haftung an der Oberfläche des entfernbaren Trägers und an der Oberfläche des Substrats, die Dicke der Schicht der bildzeugenden Zusammensetzung, die Temperatur, bei der die Wärmeübertragung stattfindet, die Zusammensetzung der Oberfläche des aufnahmefähigen Substrats und die Anteile von Farbmittel, Bindemittel und/oder Füllstoff, die in der bildzeugenden Zusammensetzung vorhanden sind. Bildzeugende Zusammensetzungen werden im allgemeinen zubereitet, eine hinreichend niedrige Kohäsionsfestigkeit zu haben, um eine wirksame Übertragung auf ein aufnahmefähiges Substrat zu erreichen. Die Kohäsionsfestigkeit einer bildzeugenden Zusammensetzung wird durch den Anteil an Füllstoff, das spezielle in der Zusammensetzung vorhandene Bindemittel und die Temperatur, bei der die Wärmeübertragung stattfindet, beeinflusst.

Die Aufbringung der Schicht der bildzeugenden Zusammensetzung auf die Oberfläche des aufnahmefähigen Substrats kann durch ein beliebiges geeignetes Aufbringungsverfahren geschehen.

Die Vernetzung wird durch ultraviolette oder aktinische Strahlung aktiviert und folgt vorzugsweise einem Verfahren der radikalischen Additionspolymerisation. Die Vernetzung umfaßt die Verwendung ethylenisch ungesättigter Einheiten, die durch die vorhandenen freien Radikale aktiviert werden, wobei chemische Bindungen miteinander erzeugt werden. Die notwendigen freien Radikale können durch Bestrahlung mit ultraviolettem (UV) oder sichtbarem Licht in Anwesenheit einer geeigneten Photoinitiatorverbindung mit oder ohne die Verwendung einer sensibilisierenden Verbindung erzeugt werden; der Photoinitiator absorbiert vorzugsweise UV-Strahlung mit Wellenlängen von etwa 200 Nanometern (nm) bis etwa 400 nm.

Beispiele bevorzugter Photoinitiatoren sind organische Peroxide, Azoverbindungen, Acylhalogenide, Hydrazone, Mercaptoverbindungen, Pyryliumverbindungen, Triacylimidazole, Bisimidazole, Chloralkyltriazine, Benzoinether, Benzilketale, Thioxanthone und Acetophenonderivate. Zusätzliche Dokumente für radikalische Photoinitiatorsysteme für

ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind in den US-Patentschriften 3,887,450, 3,895,949 und 3,775,113; sowie in „Light Sensitive Systems“ von J. Kosar, J. Wiley and Sons, Inc. (1965), insbesondere Kapitel 5, beschrieben. Ein bevorzugter Photoinitiator ist der, der unter der Handelsbezeichnung DAROCUR™ 1173 (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on) bekannt ist, erhältlich von Ciba-Geigy, Ardsley, NY.

Da Vernetzen der Zusammensetzung der Erfindung durch Bestrahlung mit ultraviolettem oder sichtbarem Licht aktiviert wird, sollte die Zusammensetzung vor derartigen Formen von Licht geschützt werden, bis Vernetzung erwünscht ist, zum Beispiel nachdem die Zusammensetzung auf einen Träger aufgebracht worden ist, der dann mit einem geeigneten aufnahmefähigen Substrat in Kontakt gebracht worden ist. Wenn die Vernetzung während der Bildübertragung beginnt, verläuft sie vorzugsweise nicht bis zu einem derartigen Grade, daß die Ablösung von dem Träger, die Haftung an dem Substrat oder die Klebefilmaufspaltung der Schicht auf dem Träger unerwünscht gestört wird, um das Bild mit der gewünschten Bildauflösung zu erzeugen.

Zusammensetzungen der Erfindung können gegebenenfalls Komponenten wie Lichtstabilisatoren in Form von gehindertem Amin, Absorber für ultraviolettes Licht, grenzflächenaktive Stoffe, Entschäumer, Biozide, Hilfslösungsmittel und dergleichen umfassen. Wärmeübertragungsartikel der Erfindung können durch Aufbringen einer Zusammensetzung der Erfindung unter Verwendung eines geeigneten Aufbringungsverfahrens, z.B. Tiefdruck, Walzenbeschichtung oder Rakelbeschichtung, auf eine Trägerunterlage und Trocknen des Gemisches bei Raumtemperatur erzeugt werden. Ein geeigneter Träger für viele Anwendungen ist eine Polyethylenterephthalat(PET)folie, im allgemeinen von etwa 2 bis etwa 50 Mikrometer in der Dicke. Bevorzugte Träger haben eine Dicke im Bereich von etwa 2 bis etwa 50 µm, stärker bevorzugt von etwa 10 bis etwa 20 µm. Zum Beispiel kann ein zur Erzeugung von graphischen Bildern durch Drucken unter Wärmemassenübertragung geeignetes Band eine etwa 2 bis 50 Mikrometer dicke Schicht der bilderzeugenden Zusammensetzung der Erfindung, entfernbare auf einer etwa 5 Mikrometer dicken PET-Folie befestigt, umfassen.

Wie hier verwendet, ist eine bildaufnehmende Schicht ein Substrat, auf dem gewünscht wird, unter Verwendung einer Zusammensetzung der Erfindung ein Bild zu erzeugen. Ein geeignetes Substrat hat eine Oberfläche, auf der die Zusammensetzung haften kann. Eine Substratoberfläche kann eine Polymerschicht wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Ethylenkopolymer, Polyvinylchlorid (PVC) oder ein Material wie Stoff sein.

Ein aufnahmefähiges Substrat kann darunterliegende Materialien oder Schichten haben, mit der Maßgabe, daß das Substrat eine geeignete bildaufnehmende Schicht hat. Zum Beispiel kann ein Substrat ein Folienmaterial sein, umfassend rückstrahlende Elemente, wie eingebettete Linsen, eingekapselte Linsen (z.B. Mikrokügelchentyp oder durch Würfelecken

rückstrahlendes Folienmaterial), oder kann eine Komponente sein, die in ein derartiges Folienmaterial eingelagert werden soll.

In jeder der veranschaulichten Ausführungsformen des graphischen Artikels wird ein graphisches Muster in dem „wirksamen optischen Weg“ des rückstrahlenden Grundblattes bereitgestellt. Wie vorstehend beschrieben, kann das Grundblatt eine optisch vollständige rückstrahlende Konstruktion sein, d.h. ein Blatt eines Folienmaterials hoher Intensität, oder kann eine optisch unvollständige Konstruktion sein, die eine zusätzliche Komponente benötigt, um rückstrahlend zu sein. In jedem Fall wird die Farbschicht so in dem Artikel angeordnet, daß sie sich in dem Weg des Lichts befindet, welches durch den so erhaltenen Artikel zurückgestrahlt wird. „Wirksamer optischer Weg“ bedeutet, daß das graphische Muster innerhalb des Weges liegt, der durch das einfallende Licht genommen wird, das durch den so erhaltenen Artikel zurückgestrahlt wird. In dieser Weise vermittelt das graphische Muster dem Licht, das zurückgestrahlt wird, die gewünschte Farbe.

Eine veranschaulichende Ausführungsform eines Zeichensystems oder graphischen Artikels der Erfindung ist in Figur 3 veranschaulicht. Der Artikel 30 umfaßt das rückstrahlende Substrat 32 und das graphische Bild 33, angeordnet auf der Stirnfläche des Substrats 34. Die Stirnfläche 34 ist die offen liegende Oberfläche der bildaufnehmenden Schicht 35. Das aufnahmefähige Substrat 32 umfaßt eine Monoschicht der rückstrahlenden Elemente 36, eingebettet in die Bindemittelschicht 37 mit der darunter liegenden reflektierenden Schicht 38. Derartige rückstrahlende Grundblätter sind bekannt und offenbart in zum Beispiel den US-Patentschriften 4,664,966 (Bailey et al.) und 4,983,436 (Bailey et al.), beide hier durch Bezugnahme einbezogen. Zu veranschaulichenden Beispielen von in der Bindemittelschicht 37 verwendeten Materialien gehören Polyvinylbutyral und Polyurethanalkyd. Das graphische Bild 33 wird aus einer Zusammensetzung der Erfindung erzeugt. Die spezielle Zubereitung einer Zusammensetzung wird vorzugsweise an die spezielle Zusammensetzung der bildaufnehmenden Schicht 35 angepaßt, damit das Bild 33 ohne die Verwendung einer Coronabehandlung oder die Haftung begünstigender Grundierungsschichten daran haftet. Der Artikel 30 umfaßt außerdem vorzugsweise die optionale Haftsicht 39, die darauf eine optionale Trennschicht (nicht abgebildet) haben kann.

Eine veranschaulichende Ausführungsform eines Zeichensystems oder graphischen Artikels der Erfindung wird in Figur 6 veranschaulicht. Der Artikel 80 umfaßt das rückstrahlende Substrat 82 und das graphische Bild 83, angeordnet auf der Stirnfläche des aufnahmefähigen Substrats 84. Die Stirnfläche 84 ist die offen liegende Oberfläche der Schicht 85. Das graphische Bild 83 umfaßt die Schichten 81 und 90. Die Schicht 81 ist eine Grundierungsschicht, umfassend zum Beispiel ein Polyurethan, während die Schicht 90 die strahlungsvernetzbare Zusammensetzung der Erfindung ist. Die Schicht 81 kann auch ein Acrylpolymer oder ein Gemisch von Acryl- und Urethanpolymeren sein; die wichtige

Anforderung an das zur Verwendung als Grundierung ausgewählte Polymer ist, daß es eine Mehrzahl von anhängenden ethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist. Die Schicht 81 kann in entweder einer bildgemäßen diskontinuierlichen Weise oder in einer im wesentlichen gleichmäßigen kontinuierlichen Schicht aufgebracht werden. Es kann ein beliebiges geeignetes Aufbringungsverfahren verwendet werden, z.B. Aufschichten, Laminieren und Extrudieren. Das Substrat 82 umfaßt eine Monoschicht rückstrahlender Elemente 86, eingebettet in die Bindemittelschicht 87 mit der darunterliegenden reflektierenden Schicht 88.

Die Schicht 85 umfaßt typischerweise ein thermoplastisches oder aushärtendes durchsichtiges Material, das vorzugsweise haltbar ist. Geeignete aushärtende Materialien (zur Verwendung primär für starre, flache Unterlagen wie Straßenkennzeichen) werden aus Alkydharzen und Acrylharzen ausgewählt. Zu geeigneten thermoplastischen Materialien gehören Weich-PVC, im wesentlichen thermoplastische Polymere, ausgewählt aus (a) einem oder mehreren aliphatischen Polyurethanen und (b) einem oder mehreren Copolymeren von Monomeren, umfassend einen dem Gewicht nach größeren Anteil von mindestens einem von Ethylen und Propylen und einen kleineren Anteil eines säurefunktionellen Monomers, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure und Vinylacetat, und dieses Copolymer ist durch Kationen wie Zink, Natrium oder Kalium vernetzt worden. Zink wird für dem Wetter ausgesetzte Zwecke bevorzugt. Derartige vernetzte Copolymeren werden manchmal als Ionomere bezeichnet, einschließlich derjenigen, die unter der Handelsbezeichnung SURLYN™ (insbesondere 1706) von du Pont bekannt sind. Die im wesentlichen thermoplastischen Polymere haben ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 60 000 und einen Schmelzindex von nicht mehr als 300, vorzugsweise nicht mehr als 100, stärker bevorzugt nicht mehr als 20 (gemessen gemäß ASTM D 1238). Polymethylmethacrylatfolien (siehe Tung et al. 4,511,210) und biaxial orientiertes PET können für starre flache Zeichen verwendet werden, aber beide erfordern eine zusätzliche Haftklebe(PSA)-Schicht zwischen den Schichten 85 und 87 und sind so nicht die bevorzugten. Das PSA erhöht die Kosten und liegt auf dem optischen Weg und kann sich zersetzen, wobei so die optische Wirksamkeit des rückstrahlenden Zeichensystems verringert wird.

Eine andere Ausführungsform eines rückstrahlenden Folienmaterials der Erfindung (nicht abgebildet) umfaßt ein mit eingekapselten Linsen rückstrahlendes Substrat, umfassend eine Monoschicht rückstrahlender Elemente, jeweils umfassend ein Mikrokügelchen aus Glas mit einer reflektierenden Schicht aus Aluminium auf der Rückseite davon, teilweise eingebettet in eine Bindemittelschicht, gegebenenfalls mit einer Schicht Klebstoff auf der Rückseite davon. Das Substrat umfaßt auch eine Deckfolie, angeordnet vor den rückstrahlenden Elementen, typischerweise abgeschlossen gegen den Rest des Blattes mit einem Muster aus sich überschneidenden Bindungen. Eine Anzahl von mit eingekapselten Linsen rückstrahlenden Folienmaterialien ist bekannt, zum Beispiel die US-Patentschriften 4,025,159 (McGrath), 4,896,943 (Tolliver et al.) und 5,066,098 (Kult et al.), die hier durch

Bezugnahme einbezogen sind. Zu veranschaulichenden Beispielen von Materialien, die als Deckfolien verwendet werden können, gehören Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, Copolymeren von Ethylen (z.B. Ethylen-Acrylsäure-Copolymer), Polymethylmethacrylate und dergleichen.

Ein, oder mehr als ein, graphisches Bild kann, wie gewünscht, in einer Ausführungsform eines graphischen Artikels der Erfindung vorhanden sein. Ein Bild kann kontinuierlich sein, d.h. im wesentlichen die Gesamtheit der Substratoberfläche bedecken, oder kann diskontinuierlich sein und nur einen Teil der bildaufnehmenden Schicht des Substrats bedecken. Wenn in einem Artikel der Erfindung mehr als ein Bild bereitgestellt wird, können derartige Bilder in einigen Anteilen überlappen, um zusätzliche Farbeffekte zu erreichen. Wenn mehr als ein Bild verwendet wird, können die Bilder im wesentlichen die gleiche Zubereitung haben, wobei, wenn notwendig, vielleicht nur die Farbmittelkomponente verändert wird, um die gewünschte Farbe zu erreichen, oder die Zubereitungen können verändert werden.

Figur 4 veranschaulicht die Ausführungsform 40, die im wesentlichen identisch mit der Ausführungsform 30 von Figur 3 ist, ausgenommen, daß die Ausführungsform 40 das thermoplastische graphische Bild 52, eingebettet zwischen der Deckfolie 35 und der Bindemittelschicht 37, und das zweite aushärtende graphische Bild 54, angeordnet auf der Oberfläche 34 der bildaufnehmenden Schicht 35, umfaßt. Das graphische Bild 54 ist bei Einwirkung von Strahlungsenergie im wesentlichen aushärtend. In Ausführungsformen, in denen ein erstes Bild eingebettet sein soll und ein zweites Bild offen liegend sein soll, kann das eingebettete Bild wie gewünscht vernetzt werden oder nicht. Vernetzen der Zusammensetzung, wobei das eingebettete Bild erzeugt wird, ist vorteilhaft derart, daß Grundierungsschichten oder physikalische Behandlungen nicht erforderlich sind, um die Haftung der Deckschicht 35 an der Bindemittelschicht 37 zu verbessern, obwohl sie verwendet werden können. Die offen liegende bildzeugende Zusammensetzung wird hinreichend Strahlung ausgesetzt, um die das Bild erzeugende Zusammensetzung zu vernetzen, um Haltbarkeit und Witterungsbeständigkeit (wie diese Begriffe hier definiert sind) bereitzustellen.

Wenn gewünscht, können graphische Bilder in Artikeln der Erfindung sehr dünn, z.B. eine Trockendicke von weniger als etwa 2,5 Mikrometern (0,1 mil), oder dick, z.B. eine Trockendicke von zwischen etwa 10 bis 50 Mikrometern (0,5 bis 2,0 mil), sein. Wie für den Fachmann selbstverständlich ist, können, wenn gewünscht, andere Dicken verwendet werden.

Vernetzen der Zusammensetzung des graphischen Bildes führt zu einem im wesentlichen aushärtenden graphischen Bild. Typischerweise wird bevorzugt, daß Einwirkung von Strahlung zu keiner visuell wahrnehmbaren Wirkung auf das Bild führt. Vernetzung kann das Bindemittel der Bildzusammensetzung an die bildaufnehmende Schicht eines Substrats,

auf welche die Zusammensetzung übertragen wird, chemisch koppeln, wie hier nachstehend genauer beschrieben wird.

Eine andere Ausführungsform eines graphischen Artikels der Erfindung ist in Figur 5 veranschaulicht, wobei der Artikel 60 das rückstrahlende Substrat 62 und das aushärtende graphische Bild 74 auf der bildaufnehmenden Schicht oder der Stirnfläche des Deckblatts 72 umfaßt. Das Substrat 62 umfaßt das rückstrahlende Folienmaterial vom Würfeleckentyp 64 mit flacher Stirnfläche 66 und einer Mehrzahl von Würfeleckenelementen 68, die von dessen rückwärtiger Oberfläche 70 hervortreten. Gegebenenfalls wird ein abriebbeständiges Deckblatt 72 auf der oberen Oberfläche des Folienmaterials 64 angeordnet. Veranschaulichende rückstrahlende Folienmaterialien vom Würfeleckentyp sind in den US-Patentschriften 3,712,706 (Stamm), 4,243,618 (Van Arnam), 4,349,598 (White), 4,588,258 (Hooper), 4,775,219 (Appledorn et al.) und 4,895,428 (Nelson et al.) offenbart, die alle hier durch Bezugnahme einbezogen sind. Typischerweise werden die Würfeleckenelemente 68 unter Verwendung einer Dichtungsfolie (nicht gezeigt) eingekapselt, wie beispielsweise in der US-Patentschrift 4,025,159 (McGrath) offenbart ist, die bereits durch Bezugnahme einbezogen wurde. Das graphische Bild 74, haftend an der Stirnfläche des Deckblattes 72, ist ein im wesentlichen aushärtendes graphisches Bild, erzeugt aus einer festen thermoplastischen bilderzeugenden Zusammensetzung, wie hier vorstehend beschrieben, vorzugsweise umfassend ein Farbmittel, einen geringeren Anteil eines Acrylcopolymers und ein acryliertes Urethan, vernetzt durch anhängende ethylenisch ungesättigte Einheiten.

In jeder der hier veranschaulichten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen rückstrahlenden graphischen Artikels wird das graphische Bild innerhalb des Weges bereitgestellt, der durch das einfallende Licht genommen wird, das durch das Blatt zurückgestrahlt wird. In dieser Weise vermittelt die zur Erzeugung des graphischen Bildes verwendete Zusammensetzung dem Licht, das zurückgestrahlt wird, die gewünschte Farbe. Vorteilhafterweise sind Zusammensetzungen der Erfindung vorzugsweise sichtbar homogen, so daß sie graphische Bilder auf graphischen Artikeln erzeugen können, die in hohem Maße durchsichtig sind, was für eine gute rückstrahlende Leistung nützlich ist. Hohe Durchsichtigkeit wird durch Beibehaltung der Ähnlichkeit zwischen den Brechungssindizes aller Komponenten der Zusammensetzung der Erfindung erreicht.

Auf Vinyl basierende Farbschichten auf Lösungsmittelgrundlage von bekannten Heißprägefolien erfordern typischerweise Grundieren durch spezielle physikalische Behandlungen oder die Verwendung einer Haftungsschicht, wenn sie auf Ethylen-Acrylicsäure-Deckfolien (siehe zum Beispiel die vorstehend erwähnte US-Patentschrift 5,393,590) aufgebracht werden. Die vorliegende Erfindung stellt graphische Artikel mit graphischen Bildern bereit, die ohne derartige Grundierungsbehandlungen oder Haftungsschichten erzeugt werden. Es wird jedoch anerkannt, daß bilderzeugende Zusammensetzungen der Erfindung auf

derartigen grundierten oder behandelten Oberflächen haften und wenn gewünscht auf derartige Oberflächen übertragen werden können.

Zusammensetzungen der Erfindung sind zur Erzeugung eines graphischen Bildes auf einer bildaufnehmenden Schicht eines aufnahmefähigen Substrats durch Thermotransferdrucken geeignet, wobei so ein Zeichenvorprodukt erzeugt wird. Ein derartiges Zeichenvorprodukt wird dann durch Strahlung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht strahlungsvernetzt, wobei ein Kennzeichnungsartikel erzeugt wird. Im Zusammenhang dieser Erfindung bezeichnet Thermotransferdrucken allgemein Druckverfahren, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung durch Anwendung von Wärme und/oder Druck auf eine bildaufnehmende Schicht eines aufnahmefähigen Substrats übertragen. Zum Beispiel kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung mittels Widerstandselementen, Heißprägestempeln, Bandberührungselementen in einem Lasersystem, elektronischen Elementen oder induktiven Elementen übertragen werden. Bevorzugte Mittel der Übertragung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung umfassen Drucksysteme mit Wärmemassenübertragung (wie beispielsweise beschrieben in des Inhabers veröffentlichter Anmeldung bei der Patent Cooperation Treaty WO 94/19769, veröffentlicht am 1. September 1994) und Drucksysteme mit Heißprägefolie. Die bilderzeugende Zusammensetzung haftet an zumindest einem Teil des aufnahmefähigen Substrats und erzeugt im allgemeinen ein Bild darauf. Das Bild kann veränderlich sein oder alphanumerische Zeichen wiederholen oder kann ein Logo, Entwurf, graphisches Symbol, Strichcode und dergleichen sein.

In einer anderen Ausführungsform kann eine bilderzeugende Zusammensetzung gemäß der Erfindung verwendet werden, um vorgeformte Bilder auf einem Träger durch Siebdruck, Flexodruck, Tiefdruck und dergleichen herzustellen. Derartige vorgeformte Bilder können thermisch durch heiße Transferlaminierung, auch als „Aufbügelübertragung“ bekannt, übertragen werden.

Vernetzen der Zusammensetzung der Erfindung vergrößert die Kohäsionsfestigkeit des Bildes auf dem Substrat. Die vergrößerte Kohäsionsfestigkeit vergrößert die Haltbarkeit, Witterungsbeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und Abriebfestigkeit des so erhaltenen, im wesentlichen aushärtenden graphischen Bildes. Die Vorteile der Wärmeübertragung von Farbschichten in einem unvernetzten Zustand und dann nachfolgend das Vernetzen (z.B. latentes Vernetzen) der Farbschicht nach der Wärmeübertragung auf ein aufnahmefähiges Substrat durch Bestrahlung mit ultraviolettem oder sichtbarem Licht waren bisher nicht erkannt. Obwohl bekannt war, daß Haltbarkeit, Witterungsbeständigkeit und dergleichen durch vergrößerte Kohäsionsfestigkeit verbessert wurden, war die Wärmemassenübertragungswirksamkeit (d.h. die Menge und Leichtigkeit der Übertragung der Zusammensetzung) von bilderzeugenden Zusammensetzungen mit hoher Kohäsionsfestigkeit im allgemeinen schlecht, da sie dazu neigen, auf dem Träger zu haften. Typische bilderzeugende Zusammensetzungen wurden mit einer geringeren Kohäsionsfestigkeit

zubereitet, und Haltbarkeit wurde nach der Wärmeübertragung durch Bereitstellen einer schützenden klaren Schicht oder Deckfolie über dem graphischen Bild erreicht. Im Gegensatz dazu haben die hier beschriebenen erfindungsgemäßen thermoplastischen Zusammensetzungen geringe Kohäsionsfestigkeit für wirksame Wärmemassenübertragung und vergrößerte Kohäsionsfestigkeit nach der Wärmemassenübertragung und Vernetzung durch Bestrahlung mit ultraviolettem oder sichtbarem Licht zur Bereitstellung guter Haltbarkeit. Darüber hinaus übertragen Zusammensetzungen gemäß der Erfindung im Vergleich zu bekannten graphischen Artikeln unter Verwendung bekannter bilderzeugender Zusammensetzungen verbesserte Haltbarkeit auf graphischen Artikeln.

Ein graphischer Artikel mit einem Bild kann gemäß der Erfindung durch Schritte erzeugt werden, die umfassen: Inkontaktbringen einer bilderzeugenden Zusammensetzung der Erfindung (vorzugsweise getragen auf einem entfernabaren Träger) mit der bildaufnehmenden Oberfläche eines aufnahmefähigen Substrats, Erzeugen des graphischen Bildes durch Übertragen zumindest eines Teils der Zusammensetzung auf die bildaufnehmende Oberfläche eines aufnahmefähigen Substrats, Entfernen eines verwendeten Trägers und Belichten der übertragenen Zusammensetzung mit ausreichend Strahlungsenergie in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht, um das acrylierte Urethan darin zu vernetzen. Die Wärmeübertragung kann durch vorstehend beschriebene Druckmittel wie Wärmemassenübertragung oder Heißprägen ausgeführt werden. Ein graphischer Artikel kann selbst vor oder nach der Erzeugung eines Bildes darauf mit zusätzlichen Komponenten verbunden werden, z.B. kann ein reflektierendes Folienmaterial mit einem geprägten Aluminiumnummernschild verbunden werden und Bilder durch Heißprägen der erhöhten Anteile erzeugt werden. In einer anderen Ausführungsform wird ein Bild auf einer aufnahmefähigen polymeren Deckfolie erzeugt. Die bildtragende Seite des so erhaltenen graphischen Artikels wird nachfolgend auf ein rückstrahlendes Grundblatt laminiert, wobei so das Bild eingebettet wird. Vernetzen des farbigen Bildes kann wie gewünscht aktiviert werden oder nicht.

Ein weiterer Vorteil der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ist, daß Haltbarkeit, Lösungsmittelbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit und dergleichen leichter in kleinen „hergestellt-auf-Auftrag“-Produktionsdurchläufen graphischer Artikel bereitgestellt werden können, da keine Deckfolie benötigt wird, um das Bild zu schützen. Zusammensetzungen der Erfindung können in erfindungsgemäße Wärmemassenübertragungsbänder eingebracht werden, die zur Erzeugung von haltbaren Indizes mit veränderlicher Information auf aufnahmefähigen Substraten, vorzugsweise rückstrahlenden Substraten, verwendbar sind. Indizes mit veränderlicher Information können auf derartigen Artikeln erzeugt werden und die Zusammensetzung in den Indizes nachfolgend zu einem im wesentlichen aushärtenden Zustand vernetzt werden. Derartige vernetzte Indizes brauchen keine darüber aufgebrachte klare Schicht oder Deckfolie zu haben, wie es für Indizes

der Fall ist, die durch viele bekannte bilderzeugende Zusammensetzungen zur Wärmeübertragung erzeugt werden.

Die Herstellung von graphischen Artikeln wird dadurch sehr viel bequemer gemacht, insbesondere die Herstellung geringer Anzahlen von Artikeln mit veränderlicher Information. Zum Beispiel können Nummernschilder stückspezifische Bilder haben, erzeugt durch Heißprägen an verteilten Stellen, ohne die Notwendigkeit, für derartige Stellen eine klare Beschichtung oder Ausrüstung und Möglichkeiten zur Laminierung zu haben. Die Veränderung in den auf einem Artikel erzeugten Bildern braucht keine regelmäßige inkrementelle Änderung in einer alphanumerischen Sequenz zu sein. Statt dessen können Bilder in einer stückspezifischen Weise verändert werden, zum Beispiel durch Auswählen von artikelspezifischen Bildern unmittelbar vor dem Drucken derartiger Bilder auf einen Artikel. Artikelspezifische Bilder können auf der Grundlage der gewünschten Eingangskriterien wie Registrierungsstatus, Name der einzelnen Anforderung eines gedruckten Artikels, Druckdatum, Verfallsdatum, Produktnummer, Lagerort und dergleichen erzeugt werden. Kombinationen von Kriterien können ebenfalls verwendet werden, und/oder gesonderte Kriterien können verwendet werden, um Subelemente der erzeugten Indizes zu erzeugen.

Strichcodierte Etiketten oder Aufkleber werden oftmals verwendet, um geeignete Mengen des Bestandes, zum Beispiel in einem Warenhaus oder Verteilungszentrum, zu kennzeichnen und zu erhalten. Zusätzlich zur Verwendung von Etiketten für die Bestandskontrolle können haltbare und/oder witterungsbeständige Artikel, aufgebaut aus Polymerfolienmaterialien der Erfindung, auch zerbrechlich sein, um Diebstahl und/oder Übertragung von Etiketten von einem Stück oder einer Verpackung auf ein anderes Stück oder eine andere Verpackung zu verhindern. Die Sicherheit kann ebenfalls verbessert werden, indem einige Anteile der veränderlichen Information in einer zufälligen oder anderweitig unvorhersagbaren Weise erzeugt werden. Bilder mit randomisierter veränderlicher Information für etikettierte Verpackungen können dann in einem sicheren zentralen Informationsspeicherungssystem gehalten werden, um Betrug oder Diebstahl zu verhindern.

Die Erfindung wird weiter mit Bezug auf die folgenden Testverfahren und Beispiele beschrieben, wobei alle Teile und Prozentsätze, wenn nicht anderweitig festgelegt, auf das Gewicht bezogen sind. Eine Zusammensetzung oder ein graphischer Artikel, der nicht jeden Test besteht, kann für bestimmte Zwecke, abhängig von der Anforderung einer speziellen Anwendung, noch verwendbar sein.

#### Testverfahren

##### Haftung

Die Haftung eines offen liegenden graphischen Bildes wurde durch das folgende Testverfahren, welches analog zu ASTM D 3359 ist, bewertet. Eine Serie von 11 parallelen, jeweils 1 Millimeter (mm) entfernten Linien wurde auf die Oberfläche des Bildes eingeritzt.

Eine zweite Serie von 11 parallelen Linien, jeweils 1 Millimeter entfernt und senkrecht zu der ersten Gruppe, wurde eingeritzt, wobei ein Gitternetz mit 100 Quadraten, die jeweils etwa 1 X 1 mm messen, erzeugt wurde. Jede Linie war hinreichend tief, um das Bild voll zu durchdringen, ohne die darunter liegende aufnahmefähige Oberfläche zu verletzen. Olive Drab Cloth Tape No. 390 (Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minnesota) wurde mit einer Plastikrakelklinge fest an das Gitternetz geklebt und dann mit einer schnellen, einzigen, kontinuierlichen Bewegung durch Ziehen unter einem Winkel von etwa 90° relativ zu der Platte entfernt. Die Prozent Haftung wurden gemessen als die Anzahl von Quadraten, die angeklebt bleiben, geteilt durch die Anzahl der ursprünglichen Quadrate, und das Ergebnis wurde mit 100 multipliziert. Die Prozent Haftung waren vorzugsweise 95 Prozent, stärker bevorzugt 100 Prozent.

Die Haftung der eingebetteten graphischen Bilder kann durch Schneiden mit einer neuen Rasierklinge in einem Winkel von etwa 20° bis 30° zu der Probe bewertet werden, um einen Anteil von 0,5 bis 1,0 Zentimeter der darüber liegenden Deckfolie wegzuschneiden und durch das darunter liegende Substrat zu schneiden. Die abgetrennte Deckschicht wird dann unter etwa 150° bis 180° von dem Bild abgeschält. Die Deckschicht wird weiter geschält, bis sie sich von dem Bild schält (oder das Bild von dem darunter liegendem Substrat freigeschält ist), bis eine Seite der Platte entlang ihrer gesamten Länge geschält ist. Wenn ein Schälen nach dem Rasierklingenschnitt nicht erfolgreich abgeschlossen wird, wird die Rasierklinge umgedreht und ein weiterer Versuch gemacht. Wenn dieser auch fehlschlägt, wird eine neue Rasierklinge verwendet, und das Schälen wird wieder versucht. Diese Folge wird, wenn notwendig, bis zu 10 Mal wiederholt.

Ein Stück Filamentband wird dann auf die schälende Deckfolie geklebt und eine andere auf das Substrat, und diese Stücke Band werden in gegenüberliegende Spannbacken einer Zugprüfmaschine, bekannt unter der Handelsbezeichnung INSTRON™, eingespannt. Das Zugprüfgerät wird dann auf eine Geschwindigkeit der Spannbackentrennung von 12,5 Zentimetern/Minute eingestellt und die mittlere Schälkraft gemessen. Wenn das Schälen während der Herstellung der Probe nicht gestartet werden kann, wird der Schälversuch als „CP“ für das Grundblatt bezeichnet. Wenn ein Schälen begonnen werden konnte, beträgt die Schälkraft vorzugsweise mindestens 9 Newton, stärker bevorzugt mindestens 18 Newton.

#### Lösungsmittelbeständigkeit

Die Lösungsmittelbeständigkeit der thermisch übertragenen Zusammensetzungen wurde durch Wischen eines Papierhandtuchs, befeuchtet mit Methylketon (MEK), über das offen liegende graphische Bild mit nachfolgenden doppelten Reibungen und Zählen der Anzahl der doppelten Reibungen, die erforderlich waren, um das Bild von der Substratoberfläche zu entfernen, getestet.

### Abriebfestigkeit

Die Abriebfestigkeit kann durch ein Verfahren analog zu ASTM D 968 getestet werden.

### Beispiele

Zusammensetzungen für die in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Wärmeübertragungsfarbschichten wurden hergestellt, indem die Zusammensetzung unter Verwendung eines drahtumwickelten Stabes auf Polyethylenterephthalat(PET)-Folie aufgebracht und bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Heißprägefolien können hergestellt werden, indem auf 1,5 Mil (0,038 mm) dicke PET-Folie mit einer Nominalnaßfilmdicke von 0,5 Mil (0,0127 mm) aufgebracht wird. Wärmemassenübertragungsbänder können hergestellt werden, indem auf 5 Mikrometer dicke vorbeschichtete PET-Folien, die auf der rückwärtigen (nichtfarbigen) Oberfläche eine wärmebeständige Zusammensetzung aufweisen, aufgebracht wird.

Die Verwendung von Heißprägefolien kann demonstriert werden, indem ein rückstrahlendes Folienmaterial verwendet wird, das auf einen Aluminium- oder Stahlrohling eines Nummernschildes laminiert ist, der bis zu einer gewünschten Tiefe von typischerweise 10 cm mit der gewünschten alphanumerischen graphischen Darstellung geprägt ist. Die beheizte Walze der Heißprägemaschine wird auf etwa 210°C eingestellt, und die Übertragung der geprägten graphischen Darstellung geschieht mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,1 m/sec.

Rückstrahlende Folienmaterialien, die versenkte graphische Darstellungen enthalten, können unter Verwendung von Zusammensetzungen der Erfindung erzeugt werden; das graphische Bild wird direkt auf eine 1,3 Mil (0,033 mm) dicke Ethylen-Acrylsäure-(EAA)-Folie gedruckt, dann, die Bildseite nach unten, auf ein rückstrahlendes Grundblatt laminiert. Das rückstrahlende Grundblatt kann ein Produkt mit eingeschlossenen Linsen mit einer Deckschicht aus Polyvinylbutyral oder eines der anderen hier beschriebenen rückstrahlenden Folienmaterialien sein.

### Beispiel 1

Eine Zusammensetzung der Erfindung wurde durch Mischen von 25 bis 30 Gramm (g) eines EAA/Ruß-Gemisches, 70 bis 75 g eines UV-härtbaren Urethanpolymers auf Wasserbasis (NEORAD™ NR-440) und 1,5 g eines Photoinitiators (DAROCUR™ 1173 von Ciba-Geigy, Ardsley, NY) hergestellt. Das EAA/Ruß-Gemisch wurde durch 5 Minuten Mischen von 95 g einer EAA-Dispersion auf Wasserbasis (ADCOTE™ 50T4990 von Morton International) und 5 g einer wässrigen, mit grenzflächenaktivem Stoff stabilisierten Dispersion von Rußpigment (Aqualor™ Black, Penn Color) mit einem Propellermischer hergestellt.

Die Zusammensetzungen wurden unter Verwendung eines drahtumwickelten Stabes auf eine PET-Trägerfolie zu einer Naßfilmdicke von etwa 13 Mikrometern aufgebracht und 1 Tag bei Raumtemperatur (etwa 20°C) getrocknet.

Der so erhaltene Wärmeübertragungsartikel wurde dann in eine Heißprägemaschine eingebracht, die mit 5 bis 6 Fuß/Minute und bei 200°C arbeitete. Die Farbschicht wurde dann mit einem Stück eines mit eingeschlossenen Linsen rückstrahlenden Folienmaterials, das eine extrudierte EAA-Deckfolie aufwies, bildgemäß auf ein geprägtes Nummernschild übertragen, wie in der US-Patentschrift 4,664,966 beschrieben ist, wobei ein graphischer Artikel erzeugt wurde.

Der übertragene feste Rückstand der bilderzeugenden Zusammensetzung der Erfindung hatte gute Haftung an dem Substrat, wie durch den Gitterschnittkurztest des Bandes demonstriert wurde; jedoch zeigte der Test der Lösungsmittelbeständigkeit, daß das graphische Bild leicht von dem Substrat entfernt wurde.

### Beispiel 2

Ein zweiter graphischer Artikel wurde hergestellt, exakt wie vorstehend in Beispiel 1 beschrieben, ausgenommen, daß der Artikel nach der Übertragung der bilderzeugenden Zusammensetzung mittels 1 Durchgangs mit etwa 250 mJ/cm<sup>2</sup> in Luft UV-bestrahlt wurde. Wiederum hatte der übertragene feste Rückstand der bilderzeugenden Zusammensetzung der Erfindung gute Haftung an dem Substrat, wie durch den Gitterschnittkurztest des Bandes demonstriert wurde. In Beispiel 2 zeigte jedoch der Test der Lösungsmittelbeständigkeit, daß es 100 doppelten Reibungen nicht gelang, irgendetwas von dem graphischen Bild von dem Substrat zu entfernen. Die vergrößerte Lösungsmittelbeständigkeit des UV-bestrahlten Artikels, verglichen mit dem nicht bestrahlten Artikel, bewies, daß UV-aktivierte Vernetzung stattgefunden hatte.

Die Beispiele 1 und 2 zeigten das überraschende Ergebnis, daß vernetzbare Wärmeübertragungsartikel der Erfindung leicht hergestellt werden können und wärmeübertragbar bleiben. Weiterhin war die Farbschicht des Wärmeübertragungsartikels nach der Wärmeübertragung vernetzbar (z.B. latent vernetzbar), wie durch die verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit der übertragenen Farbschicht nach einer Härtung nach der Übertragung bewiesen wurde.

Verschiedene Modifizierungen und Veränderungen dieser Erfindung werden für den Fachmann offensichtlich, ohne vom Schutzmfang der Patentansprüche abzuweichen.

EP-B-0 840 764

(96 92 6123.9)

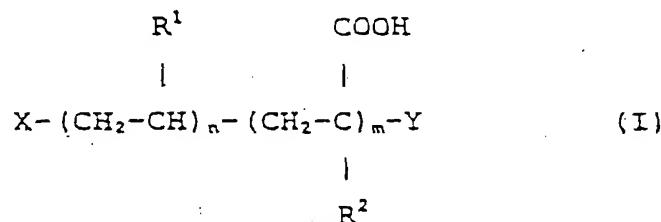
Minnesota Mining & Manufacturing Co.

u.Z.: B 1066 EP

### PATENTANSPRÜCHE

1. Strahlungsvernetzbare thermoplastische Zusammensetzung, umfassend:

(a) nicht weniger als 10 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts von (a) und (b) einer Dispersion eines Copolymers innerhalb der allgemeinen Formel:



wobei  $\text{R}^1$  aus dem H-Atom und Alkylresten, die ein bis acht Kohlenstoffatome enthalten, ausgewählt ist;  $\text{R}^2$  aus dem H-Atom; Alkylresten, die ein bis sechs Kohlenstoffatome enthalten, der Gruppe -CN, Esterresten und  $\text{R}^3\text{-COOH}$  ausgewählt ist, wobei  $\text{R}^3$  ein Alkylenrest ist, der z.B. ein bis acht Kohlenstoffatome enthält; X und Y unabhängig aus einem Rest des ersten ethylenisch ungesättigten Monomers und einem Rest des zweiten ethylenisch ungesättigten Monomers ausgewählt sind; n eine positive ganze Zahl ist, derart ausgewählt, daß das erste ethylenisch ungesättigte Monomer 70 bis 99 Molprozent (48 bis 97 Gewichtsprozent) des Copolymers bereitstellt; und m eine positive ganze Zahl ist, derart ausgewählt, daß das zweite ethylenisch ungesättigte Monomer entsprechend 1 bis 30 Molprozent (2 bis 52 Gewichtsprozent) des Copolymers bereitstellt, wobei die Formel basische Salze davon einschließt;

(b) mindestens 50 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts von (a) und (b) eines Polyurethans, umfassend eine Mehrzahl von anhängenden ethylenisch ungesättigten Einheiten, wobei das Polyurethan bei Einwirkung einer Belichtung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht vernetzbar ist; und

(c) ein Farbmittel.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, weiterhin umfassend ein Vernetzungsmittel.

3. Wärmeübertragungsartikel, umfassend einen Träger mit ersten und zweiten Hauptoberflächen und einer Farbmittelschicht auf einer der Hauptoberflächen, wobei die Farbmittelschicht einen festen Rückstand der Zusammensetzung nach Anspruch 1 umfaßt.

4. Graphischer Artikel, umfassend:

- a) ein Substrat mit einer polymeren Oberflächenschicht; und
- b) ein strahlungsvernetztes graphisches Bild, anhaftend an zumindest einem Teil der polymeren Oberflächenschicht, wobei das graphische Bild eine wirksame Menge eines Farbmittels und ein kovalent vernetztes Bindemittel umfaßt, wobei das Bindemittel aus der strahlungsvernetzbaren Zusammensetzung nach Anspruch 1 abgeleitet wurde.

5. Verfahren zur Herstellung eines graphischen Artikels mit einem graphischen Bild, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer offen liegenden polymeren Oberfläche;
- b) Bereitstellen eines für die Erzeugung eines graphischen Bildes auf der offen liegenden polymeren Oberfläche wirksamen Wärmeübertragungsartikels, wobei der Wärmeübertragungsartikel einen entfernablen Träger mit ersten und zweiten Hauptoberflächen und einer Farbmittelschicht auf einer der Hauptoberflächen umfaßt, wobei die Farbmittelschicht einen festen Rückstand der strahlungsvernetzbaren thermoplastischen Zusammensetzung nach Anspruch 1 umfaßt;
- c) Inkontaktbringen der Schicht des Farbmittels mit der offen liegenden Oberfläche des Substrats;
- d) Erzeugen des graphischen Bildes durch Wärmeübertragung zumindest eines Teils der Farbmittelschicht auf die Oberfläche, wobei sich ein Zeichenvorprodukt ergibt;
- e) Entfernen des Trägers von dem Zeichenvorprodukt; und
- f) Belichten des graphischen Bildes mit hinreichend Strahlung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht, um das Polyurethan in dem festen Rückstand zu vernetzen.

6. Verfahren zur Herstellung eines graphischen Artikels mit einem graphischen Bild, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines Substrats mit einer offen liegenden polymeren Oberfläche;
- b) Aufbringen einer aufbringbaren Zusammensetzung auf die polymere Oberfläche, wobei die aufbringbare Zusammensetzung ein erstes Polymer mit einer Mehrzahl von anhängenden ethylenisch ungesättigten Einheiten umfaßt;
- c) Trocknen des Produkts aus Schritt b), um im wesentlichen alle Feuchtigkeit zu entfernen;

- d) Auftragen der strahlungsvernetzbaren Zusammensetzung nach Anspruch 1 auf das Produkt aus Schritt c); und
- e) Belichten des Produkts aus Schritt d) mit hinreichend Strahlung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht, um das Polyurethan in der strahlungsvernetzbaren Zusammensetzung mit dem ersten Polymer zu vernetzen.

13-06-01

EP-B-0 840 764

32

(96 92 6123.9)

Minnesota Mining and Manufacturing Co.

u.Z.: B 1066 EP

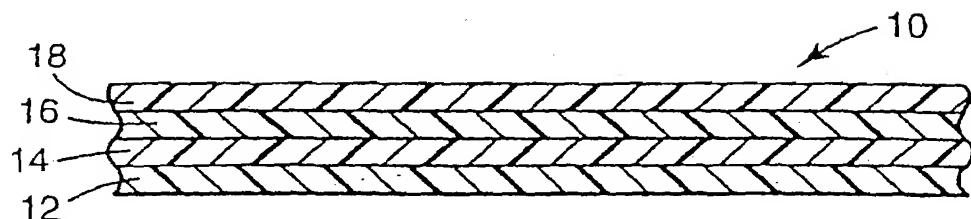


FIG. 1

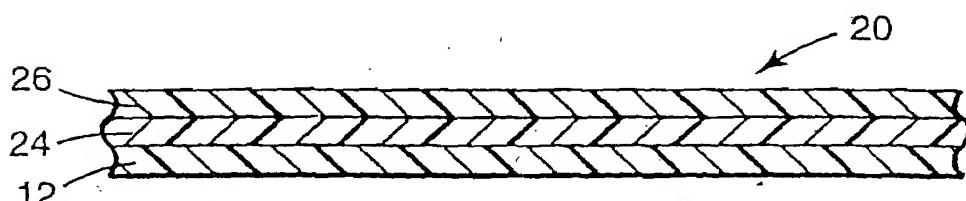


FIG. 2

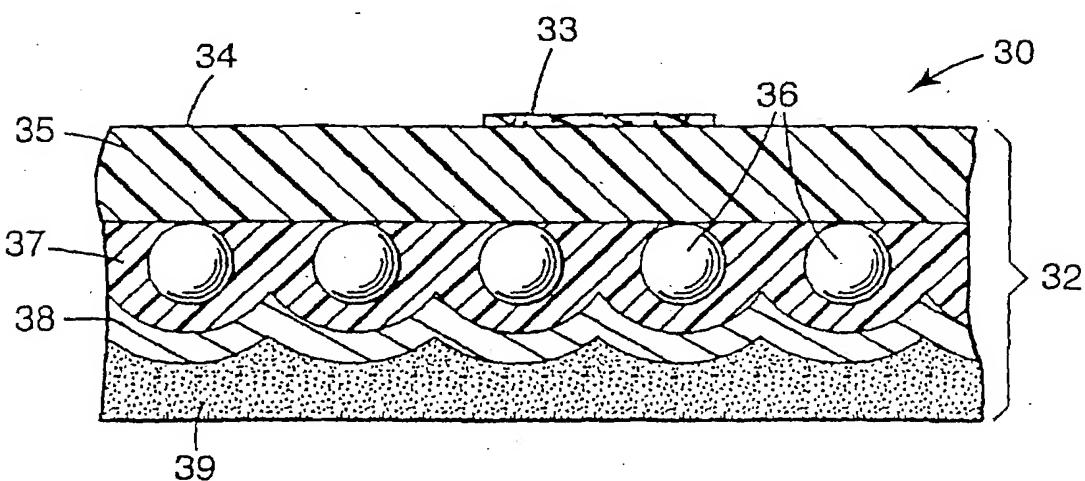


FIG. 3

13-016-01

33

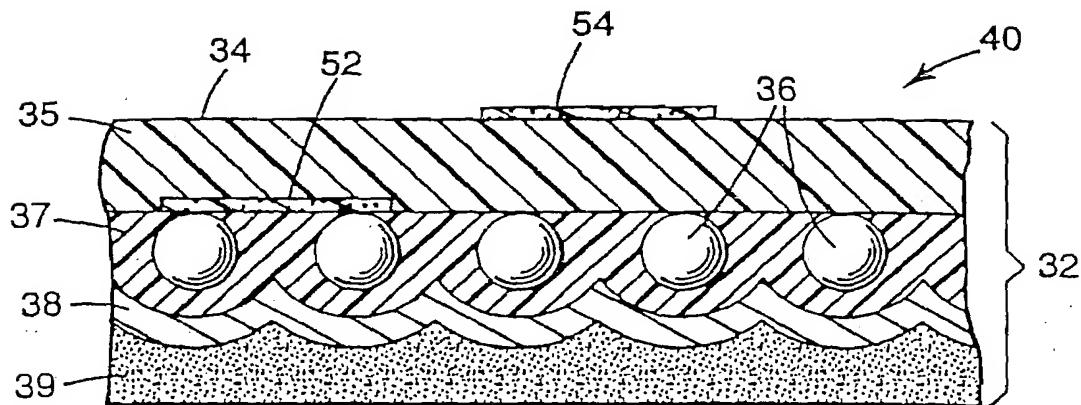


FIG. 4

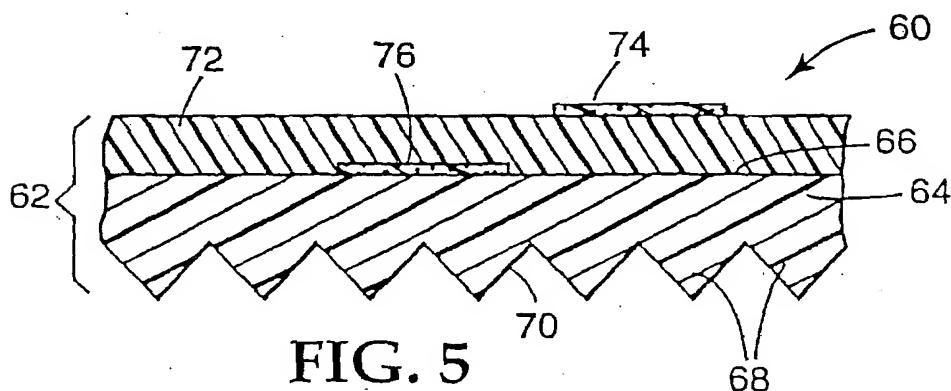


FIG. 5

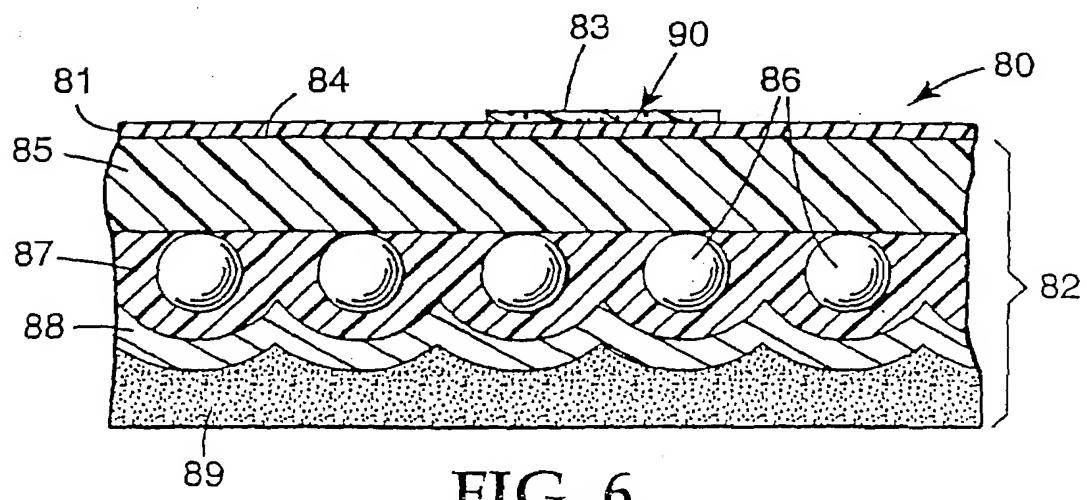


FIG. 6